

TESIS DOCTORAL

Valorización de biomasa residual: Biocarbones como soportes catalíticos

José Luis Santos Muñoz



**Química de Superficie y Catálisis
Instituto de Ciencias de Materiales
(CSIC)-Universidad de Sevilla**

-2019-

Valorización de biomasa residual: Biocarbones como soportes catalíticos

José Luis Santos Muñoz

Memoria de investigación presentada ante la
Universidad de Sevilla para optar al grado de Doctor
con Mención Internacional de Ciencia y Tecnología de
Nuevos Materiales

Sevilla, Septiembre 2019

Fdo. José Luis Santos Muñoz

Directores

Fdo. Miguel Angel Centeno

Fdo. José Antonio Odriozola

UBUNTU:

*Yo soy porque
nosotros somos*

Tabla de contenido

Anexo I. Técnicas de caracterización y experimental.

Resumen.

1. Introducción	3
2. Técnicas de caracterización empleadas	4
2.1. Análisis elemental y análisis próximo	4
2.2. Métodos basados en rayos x	5
2.2.1. Difracción de rayos x	5
2.2.2. Fluorescencia de rayos x	8
2.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x	9
2.3. Análisis de composición química ICP-AES	10
2.4. Fisisorción de N ₂	12
2.5. Microscopía electrónica de barrido	13
2.6. Microscopía electrónica de transmisión	14
2.7. Espectroscopía vibracionales Raman e Infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS)	17
2.8. Medida del potencial Z y del punto isoelectrónico	19
2.9. Descomposición a temperatura programada en flujo de gas inerte seguida por espectrometría de masas (DTP-MS)	20
3. Horno de pirólisis	21
4. Actividad catalítica	22
4.1. Reacción en fase gaseosa	22
4.1.1. Reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS)	22
4.1.1.2. Problemas difusionales	26
4.1.1.3. Problemas de gasificaciones parciales del carbón	28
4.2. Reacciones en medio líquido	30
4.2.1. Deshidrogenación de ácido fórmico	31
4.2.2. Hidrodesoxigenación de vanilina	37
5. Referencias bibliográficas	40

Capítulo I. Introducción y Objetivo general.

Resumen.

1. Introducción general	44
1.1. Pronóstico de la demanda energética mundial	44
1.2. Panorama energético mundial por países	47
1.3. Aprovechamiento energético de la biomasa, para la obtención de la bioenergía	49
1.3.1. Combustión	50
1.3.2. Gasificación	50
1.3.3. Pirólisis	50
1.3.3.1. Principios de la pirólisis	52
1.3.3.2. Tipos de pirólisis	53
1.3.3.3. Productos de la pirólisis	54
1.3.3.4. Biocarbón y sus aplicaciones	55
2. Objetivo principal	59
3. Referencias bibliográficas	61

Capítulo II. Obtención y optimización del carbón como soporte catalítico.

Resumen.

1. Introducción	66
2. Pirólisis de biomasa residual	72
2.1. Influencias de las condiciones de pirólisis	73
2.1.1. Evaluación de la influencia de la temperatura de pirólisis	73
2.1.2. Evaluación de la influencia de la naturaleza de la atmósfera de pirólisis	86
2.1.3. Evaluación de la influencia de la naturaleza de la velocidad de calentamiento durante la pirólisis	95
2.1.4. Evaluación de la influencia de la naturaleza de la velocidad de calentamiento durante la pirólisis	102
3. Sarmiento de vid, ejemplo de biomasa residual como materia prima para producir biocarbones	111
3.1. Caracterización de la materia prima	113
3.2. Desmineralización la biomasa residual y aplicabilidad de las condiciones de pirólisis optimizadas sobre el sarmiento de vid	118
3.3. Activación del biocarbón	126
3.3.1. Activación física o térmica	128

3.3.1.1. Activación física directa en CO ₂	137
3.3.2. Activación química	144
3.3.3. Activación combinada	149
3.3.3.1. Activación combinada en una etapa	149
3.3.3.2. Activación combinada en dos etapas	154
4. Conclusiones parciales	160
5. Referencias bibliográficas	161

Capítulo III. Producción y limpieza de corrientes de hidrógeno, a partir de la reacción de Water Gas Shift.

Resumen.

1. Introducción	171
2. Síntesis y caracterización de catalizadores	178
2.1. Síntesis de catalizadores	178
2.1.1. Impregnación húmeda incipiente	178
2.1.2. Síntesis de catalizadores en una etapa o “one pot”	180
3. Caracterización y actividad catalítica	182
3.1. Catalizadores basados en Pt sintetizados por impregnación húmeda incipiente	182
3.1.1. Influencia de la temperatura de pirólisis del carbón biomásico	182
3.1.1.1. Actividad catalítica	189
3.1.2. Influencia del promotor alcalino	191
3.1.2.1. Actividad catalítica	203
3.1.3. Efecto de la concentración de sodio [Na] sobre los catalizadores Pt-Na/C	208
3.1.3.1. Actividad catalítica	222
3.2. Obtención de catalizadores en una sola etapa (one pot)	229
3.2.1. Influencia de la rampa de calentamiento	230
3.2.2. Efecto de la temperatura de síntesis	235
3.2.2.1. Actividad catalítica	246
3.2.3. Efecto de la atmósfera de síntesis	248
3.2.3.1. Actividad catalítica	254
4. Mecanismo de reacción: Operando DRIFTS-MS	258
4.1. Reacción de Water Gas Shift: Efecto promotor del sodio	261
5. Conclusiones parciales	266
6. Referencias bibliográficas	268

Capítulo IV. Producción de hidrógeno mediante deshidrogenación de ácido fórmico.

Resumen.

1. Introducción	276
2. Síntesis de catalizadores	281
3. Influencia del tamaño de partícula de paladio	283
3.1. Actividad catalítica	292
4. Influencia de la carga metálica	303
4.1. Actividad catalítica	308
5. Influencia de la naturaleza del carbón	310
5.1. Actividad catalítica	326
5.1.1. Energía de activación	332
5.1.2. Test de estabilidad y reciclado	333
5.1.2.1. Evaluación de los catalizadores postreacción	335
6. Influencia del pH de la reacción	343
6.1. Estabilidad con formiatos sódico y amónico	352
7. Conclusiones parciales	355
8. Referencias bibliográficas	356

Capítulo V. Hidrodeoxygenación de vanilina, como compuesto modelo de biocombustibles.

Resumen.

1. Introducción	365
2. Síntesis y caracterización de los catalizadores	372
2.1. Síntesis de los catalizadores	372
2.2. Caracterización de los catalizadores	373
3. Actividad catalítica	388
3.1. Velocidades específicas, conversión y balance de carbono en la HDO de vanilina	388
3.2. Selectividades en la HDO de vanilina y distribución de productos	402
3.3. Modelado cinético de la HDO de vanilina	410
4. Conclusiones parciales	414
5. Referencias bibliográficas	416

VI. Conclusiones generales and general conclusions **421**

VII. Summary **431**

Anexo I

Técnicas de caracterización y actividad catalítica.



Resumen

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores sintetizados y el desarrollo experimental para cada sistema catalítico empleado. Estas técnicas de caracterización constituyen las herramientas fundamentales con que contamos para establecer relaciones estructura-actividad. En este anexo se incluyen una gran diversidad de técnicas clásicas de caracterización de materiales basados en carbón, tanto de adsorción, de análisis térmico, espectroscopías y microscopías. De la misma manera, se encuentra detallado cada uno de los equipos experimentales de medida empleados, así como el tratamiento de los datos de actividad catalítica en cada reacción.

1. Introducción.

La caracterización de los catalizadores es una parte relevante para la comprensión de las propiedades catalíticas [1]. Constituye un aspecto fundamental en cualquier tipo de investigación que pretenda tener trascendencia científica, ya que permite estudiar las propiedades fisicoquímicas responsables del funcionamiento catalítico en una reacción dada.

Dado que la reacción catalítica se produce sólo y exclusivamente en la superficie del catalizador, la determinación de las propiedades superficiales y texturales, la composición química superficial y las características de la fase activa que compone el catalizador, adquiere una gran relevancia para dilucidar y establecer una relación directa entre la estructura y el comportamiento del catalizador.

La caracterización de los materiales debe proporcionar información valiosa no sólo para comprender qué tan activo o inactivo es el catalizador, sino también para encontrar las herramientas que permitan mejorar su actividad, selectividad y estabilidad.

En el presente anexo, se describe brevemente el fundamento teórico de las técnicas de caracterización empleadas, junto con los procedimientos experimentales y los métodos utilizados para evaluar las propiedades fisicoquímicas de los sólidos. También se especifican las condiciones de operación experimentales y analíticas en el que las medidas de actividad catalítica han sido realizadas tanto para los soportes carbonáceos como para los diferentes sistemas catalíticos sintetizados.

2. Técnicas de caracterización empleadas.

2.1. Análisis elemental y análisis próximo.



Figura 1. Analizador elemental Truspec CHNS Micro.

Las medidas de composición elemental para la determinación del porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los sólidos se hicieron en un analizador elemental TRUSPEC CHNS Micro fabricado por Leco. La medición de las muestras se realizó de acuerdo a la norma americana, ASTM D 5373, para

sólidos carbonosos, usando entre 50-90 mg. de muestra en una navetilla de aluminio.

Para determinar el contenido de humedad, compuestos volátiles, carbono fijo y cenizas, se realizó el análisis inmediato. El procedimiento que se siguió está basado en procedimientos estandarizados: ASTM D3173 para la humedad, D3174 para las cenizas y D3175 para la materia volátil, los cuales se detallan a continuación.

Las muestras se colocan en un crisol (previamente tarado, siendo el peso del crisol m_0), y se pesó el crisol con la muestra (m_1). Una vez pesado, se somete a una temperatura de 105 °C durante dos horas en estufa, y se deja enfriar en un desecador. Una vez frío, se pesa (m_2). La pérdida de peso en este proceso se atribuye a la humedad de la muestra.

Posteriormente, la muestra se introduce en una mufla a 750 °C, con el crisol tapado, durante 7 minutos. Transcurrido este tiempo se saca y se deja enfriar sin destapar el crisol en el desecador. Una vez frío se pesa (m_3) para determinar por diferencia el contenido de materia volátil.

Por último, con el crisol destapado, se introduce de nuevo en la mufla a una temperatura de 750 °C durante 90 minutos. El residuo final que queda en el crisol (m_4), corresponde a las cenizas, y por diferencia, se calcula el carbono fijo.

Las ecuaciones del 1 al 4, abajo presentadas, resumen las expresiones usadas para el cálculo del porcentaje de (1) humedad, (2) materia volátil, (3) cenizas y (4) carbono fijo.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m1-m2}{m0} \cdot 100 \quad \text{Ec. 1}$$

$$\% \text{ Volátiles} = \frac{m2-m3}{m0} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2}$$

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{m3-m4}{m0} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3}$$

$$\% \text{ Carbono fijo} = 100 - (\% \text{ Humedad} + \% \text{ volátiles} + \% \text{ cenizas}) \quad \text{Ec. 4}$$

2.2. Métodos basados en rayos X.

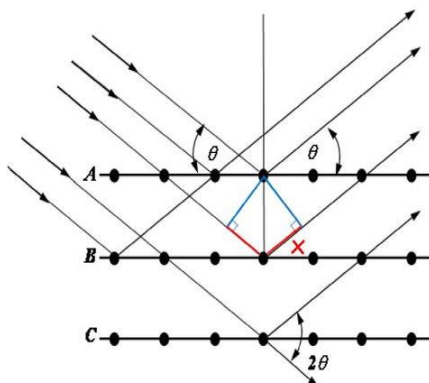
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Los rayos X con longitudes de onda en el rango de los angstroms, son lo suficientemente energéticos para penetrar los sólidos y sondear su estructura interna. En los fenómenos de difracción de rayos X, éstos interactúan con los átomos que constituyen los planos cristalográficos, y tiene lugar una dispersión coherente y elástica (dispersión de Rayleigh). Las ondas difractadas son el resultado de las interferencias constructivas y destructivas de las ondas dispersas de cada átomo presente en el plano. Teniendo en cuenta que la posición y las propiedades de los átomos influyen en la dispersión, cada sólido difracta en función de su estructura y composición.

Por lo tanto, el análisis DRX es una técnica de caracterización no destructiva utilizada para determinar las fases cristalinas presentes en una muestra, estimar sus tamaños de cristalito y hacer una estimación semicuantitativa de su cantidad. En el caso de materiales carbonosos, permite evaluar el grado de grafitización del sólido, a partir de los diferentes parámetros de estructura del carbón.

Identificación de las fases cristalinas. Ley de Bragg.

Cuando un haz de rayos X incidente interactúa con un sólido cristalino, los átomos de la superficie dispersan parte de la radiación. La fracción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, tiene lugar la dispersión parcial (**Figura 2**). El ángulo de dispersión podría correlacionarse con la distancia entre planos en la muestra cristalina por medio de la Ley de Bragg (Ec. 5).



Diferencia de camino óptico= $2x$.

$$\text{sen } \theta = x/d \quad x = d \text{sen } \theta$$

Se produce interferencia constructiva si se cumple $2x = m\lambda$

Figura 2. Fenómeno de difracción basado en la Ley de Bragg.

$$m\lambda = 2d \text{sen } \theta$$

Ec. 5

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente usada para los rayos X, d es la distancia entre los planos de difracción, θ es el ángulo formado entre los rayos incidentes y los reflejados y m es un entero denominado orden de reflexión.

El parámetro d es característico de cada sistema cristalino, y permite la identificación de todas las fases del cristal presentes en la muestra.

Estimación del tamaño del dominio cristalino. La ecuación de Scherrer.

El dominio cristalino de las fases presentes, que en determinadas circunstancias puede ser equiparable con el tamaño de partícula, puede calcularse a partir del análisis DRX por medio de la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 6).

$$t = \frac{m \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Ec. 6

Donde t es el tamaño de dominio cristalino; m es el factor de forma, que es una constante que depende de la forma de la partícula y la disposición de planos; λ es la longitud de onda de la radiación incidente y β es la anchura a la mitad de altura máxima del pico de difracción.

Estimación de los parámetros de estructura del carbón.

Para evaluar el grado de grafitización en las muestras por DRX, se evaluaron los parámetros promedios de la red cristalina del carbón, ejemplificados en: la longitud del dominio cristalino en el plano (002), L_c , la longitud del dominio cristalino en el plano (100), L_a , y el valor R, descrito por primera vez por Liu y cols; [2] y clarificado más tarde por Xing y cols. [3], definido como la relación de la intensidad máxima con el fondo en el mismo ángulo de dispersión en el plano (002). Los valores R más bajos indican concentraciones más altas de capas individuales, con $R=1$ que indica que no hay un pico (002) en el patrón de DRX, quedando directamente relacionado este parámetro con la concentración de capas simples de grafeno en cada sólido carbonoso.

Estos parámetros se determinaron utilizando las ecuaciones empíricas de Bragg y Scherrer, **figura 3**.

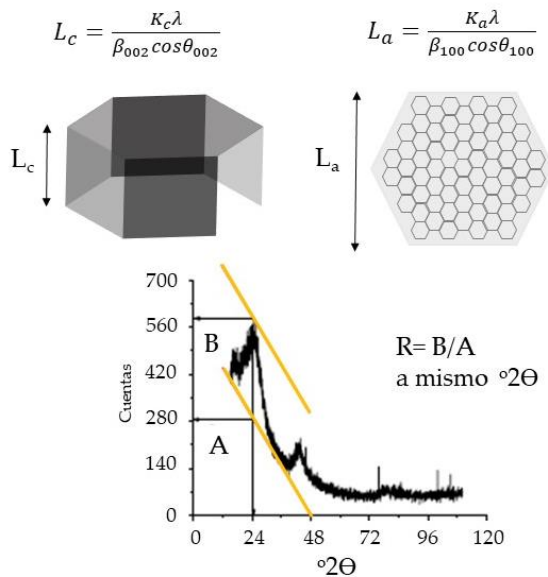


Figura 3. Ilustración de las dimensiones de cristalito L_c y L_a y el método de determinación del valor de R del DRX. Adaptado de [4].

Donde λ en nuestro caso es 1,18 Å debido a la radiación usada (cobre ($K\alpha$)) y K_c es 0,89 para la reflexión (002) y 1,84 para la difracción correspondiente al plano (100), K_a .



Figura 4. Difractómetro X'Pert Pro.

En esta tesis, los experimentos de DRX se llevaron a cabo en un difractómetro X'Pert Pro PAN, utilizando radiación $\lambda=1,18 \text{ \AA}$, correspondiente al $\text{Cu K}\alpha$ (40 mA, 45 kV). Los difractogramas se registraron en el rango de 10 a 90° 2θ con un paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de adquisición de 300 s.

Para cada patrón de difracción, la determinación estructural se realizó por comparación con la base de datos PDF2 ICDD2000 (Powder Diffraction File 2 International Center for Diffraction Data, 2000).

2.2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una emisión secundaria característica del material cuando se excita con rayos X de alta energía. Cuando un haz de rayos X incidente penetra en un material, algunos electrones internos se arrancan de una capa más interna generando una vacante electrónica, que posteriormente se cubre con electrones de un estado mayor de energía liberando energía. Durante este proceso, la energía liberada por la relajación de un electrón externo, al estar cuantizada, posee una longitud de onda característica, que puede ser directamente relacionada con la naturaleza del elemento emisor. Además, la FRX es sensible a la concentración del elemento estando directamente relacionada con la intensidad de las señales obtenidas. Todas estas características hacen que FRX sea una técnica adecuada y útil para determinar la composición química de las muestras.

En este manuscrito, la composición química de las muestras se evaluó utilizando un espectrofotómetro de dispersión de longitud de onda AXIOS PW4400, fabricado por Panalytical, equipado con un ánodo de Rh como fuente de radiación. Para las medidas, los sólidos fueron soportados sobre pastillas de ácido bórico, sobre las cuales se depositó y prensó la muestra diluida al 10% p/p en cera.



Figura 5. Espectrofotómetro AXIOS.

2.2.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica de caracterización centrada en la interacción de los fotones de luz con la superficie del sólido. Según el efecto fotoeléctrico, algunos electrones pueden extraerse cuando los fotones alcanzan la superficie del sólido (**Figura 6**). Una fotoemisión tiene lugar cuando la energía de radiación excede la energía de enlace de los electrones, de manera que los electrones absorben energía y salen con cierta energía cinética, dependiendo de la radiación incidente. Como la energía de radiación incidente es bien conocida, es posible medir la energía cinética y calcular la energía de enlace de cada electrón. La energía de enlace es específica para cada elemento en un estado de oxidación, geometría, densidad electrónica, etc.. particular. Por lo tanto, la técnica XPS puede proporcionar información sobre la estequiometría, el estado de oxidación y la estructura electrónica de todos los elementos presentes en la superficie del sólido.

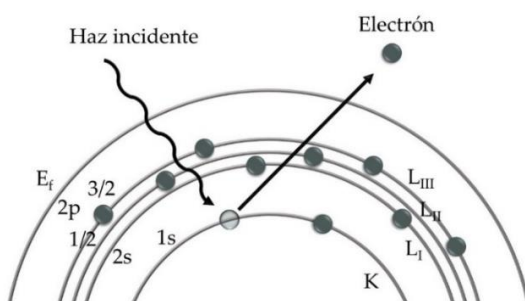


Figura 6. Proceso de emisión de fotoelectrones excitados por incidencia de Rayos X. Adaptado de [5].

En la presente tesis, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, se utiliza para evaluar tanto la diversidad de grupos funcionales presentes en superficie de los distintos carbones, como el estado y disposición de los metales depositados en la superficie de los catalizadores. Las medidas se realizaron en un equipo Leybold-Heraeus LHS-1020 equipado con un detector EA200 y utilizando radiación monocromática de Al K α (30 mA, 11kV, 1486,6 eV). Los espectros XPS se registraron a temperatura ambiente y la energía de enlace se calibró para el C1s a 284,6 eV con una incertidumbre de $\pm 0,2$ eV. Los espectros se registraron con una energía de paso constante de 35 eV, una resolución de 0,1 eV y un tiempo de adquisición de 6 min. para los espectros de cada zona estudiada del espectro. Sin embargo, para el espectro general se usó una energía de paso de 40 eV, una resolución de 1 eV y un tiempo de adquisición de 9 min.

El tratamiento de los espectros se realizó con el programa CasaXPS, y para la deconvolución de los mismos se usó una línea base tipo Shirley. Los picos fueron deconvolucionados usando una forma de línea asimétrica Lorentziana-F (LF; 1.1.25.280) para los espectros de C 1s, O 1s, Pt 4f y Na 1s.

2.3. Análisis de la composición química (ICP-AES)

Aunque la FRX es un método adecuado para determinar la composición química de materiales, no es sensible a ciertos elementos como el carbono. Por esta razón, la composición química de todos los catalizadores basados en carbón presentes en esta tesis se determinó mediante espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Esta técnica se basa en los fenómenos de absorción atómica que tienen lugar cuando un átomo o ion se irradia con radiación electromagnética, absorbe energía y se excita. Durante el proceso de excitación, un electrón de niveles bajos de energía se excita y salta a un orbital de energía superior. Dicho átomo es menos estable y se relajará hacia un estado menos excitado liberando energía en forma de radiación electromagnética (fotón).

Durante el análisis, una muestra líquida se transforma en una neblina fina (dentro de la cámara de nebulización) y se descompone por calor intenso (temperaturas plasmáticas, entre 5000 y 10000 °C) en una nube de gases calientes que contiene átomos libres e iones del elemento a determinar. La radiación emitida pasa por un monocromador y llega al detector, donde se registra. El proceso de emisión de radiación electromagnética está representado

en la **figura 7**, en donde las posibles transiciones energéticas desde el orbital energético base a niveles energéticos superiores han sido representadas como a, b, c y d. Estas transiciones energéticas se relajan posteriormente, emitiendo energía, pasando desde niveles excitados a niveles inferiores de energía.

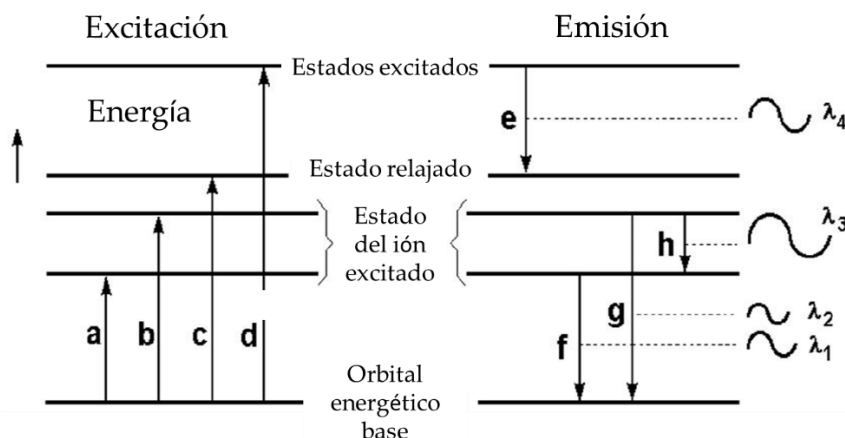


Figura 7. Fenómeno de emisión de radiación electromagnética.

Esta técnica facilita información cualitativa y cuantitativa. En general, la información cuantitativa (concentración) está relacionada con la cantidad de radiación electromagnética que se emite, mientras que la información cualitativa está relacionada con las longitudes de onda a las que se emite.



Las medidas de la carga metálica han sido determinadas mediante ICP en un espectrómetro Jobin Yvon, modelo ULTIMA 2, fabricado por la compañía Horiba. Para la digestión de las muestras, se usó ácido HF.

Figura 8. Espectrómetro Jobin Yvon.

2.4. Fisisorción de N₂.

Los materiales sólidos presentan una superficie específica a través de la cual interactúan con el medio que le rodea. En catálisis, la determinación de esta área puede ser muy útil para los procesos de síntesis y reacción.

La adsorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (-196 °C) es una de las técnicas más empleadas para este propósito debido a la idoneidad de N₂ como molécula sonda. El nitrógeno presenta una adsorción física única con resistencia moderada; tiene un tamaño molecular pequeño y puede acceder a poros sólidos pequeños y permite condiciones de operación (presión y temperatura) fácilmente reproducibles con un instrumento adecuado.

El área superficial estimada, expresada en m²/g, representa la superficie accesible del material para la adsorción de adsorbato por gramo de muestra. La superficie específica está determinada por el método Brunner-Emmett-Teller (BET) y corresponde a la suma de la superficie de los poros internos y la superficie externa de los sólidos.

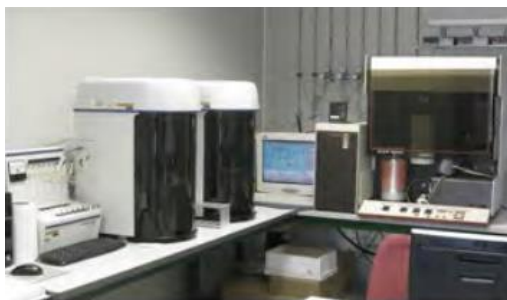


Figura 9. Instrumento Tristar II.

Los experimentos de adsorción de N₂ se llevaron a cabo en un instrumento Tristar II fabricado por la compañía Micromeritics. Las muestras se degasificaron a vacío a una temperatura de 350 °C por 24 horas usando un sistema externo de degasificación 061 VacPrep

de la misma compañía. El método BET fue aplicado para obtener el área de superficie específica en la isoterma de absorción. Para el cálculo del tamaño y distribución de poro, se empleó la isoterma de desorción por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Debido a la alta microporosidad de algunos carbones, es necesario usar otro método para el cálculo del volumen y la distribución de los poros, ya que el método BJH sólo es válido para el cálculo de mesoporos. Hoy en día, el método t-plot es el más empleado para calcular el volumen total de microporos. Este método permite el cálculo del volumen de microporos y/o mesoporos o, más exactamente, del volumen V_t de nitrógeno gaseoso necesario para todos los

poros. Para calcular el volumen físico de los poros, V_p , es necesario conocer la densidad del adsorbato dentro de los poros. De acuerdo con la llamada regla de Gurvitsch, la densidad del adsorbato es generalmente cercana a la densidad del líquido pl a la temperatura de medición [6,7] incluso para sólidos microporosos, por lo que el volumen de poros viene dado por la ecuación 7:

$$V_p = \left(\frac{V_f}{22414} \right) \cdot \left(\frac{M}{pl} \right) \quad \text{Ec. 7}$$

El éxito del método depende de la elección de la isoterma de referencia (isoterma utilizada para determinar la dependencia de t frente a p/ps). En el primer rango de formación de monocapa de la isoterma depende de la interacción de adsorbato \pm superficie, representada por el parámetro c en la ecuación BET.

Obviamente no existe una isoterma de referencia adecuada para todos los sólidos. Se han propuesto muchas isotermas como referencia para diferentes clases de sólidos (óxidos, carbones activados, etc.) en muchos casos obtenidos por adsorción en compuestos no porosos similares, y en otros casos se han desarrollado ecuaciones semi-empíricas [8]. La forma matemática de la isoterma de referencia más común viene definida por la ecuación 8 [9]:

$$S_{micro} = S_{BET} - \left(\frac{V_{liq}}{t} \right)_{superior} \cdot 10^4 \quad \text{Ec. 8}$$

De esta manera se recalcularon los valores del área de superficie específica de todos los sólidos micro y mesoporosos.

2.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la microscopia electrónica de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial que puede ir desde 50 hasta 30000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetivo, cuya función es reducir

la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al interactuar contra la muestra puede hacer que otros electrones se emitan (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido fueron realizadas en un microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800 SEMFEG, equipado de detectores de electrones secundarios y retrodispersados. Las micrografías SEM fueron tomadas a una distancia de trabajo de 4 mm, y una tensión de 2 kV. El análisis semicuantitativo se realizó utilizando espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX), a una distancia de trabajo de 15 mm, y un voltaje de 20 kV.

Para el mapeo de composición la distancia de trabajo se fijó en 15 mm y el voltaje se subió a 5 kV. La preparación de las muestras se llevó a cabo dispersando el sólido sobre una cinta de carbono de doble cara pegada en el portamuestras.

2.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

La microscopía electrónica es una técnica bastante potente para determinar el tamaño y la morfología de las partículas soportadas sobre carbón, debido a su elevado contraste. También puede aportar información sobre la composición de las partículas y la estructura interna, por ejemplo, al detectar los rayos X característicos producidos por la interacción de los electrones con la materia. Esta técnica se conoce como espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX) y permite acoplar análisis semicuantitativos con medidas de morfología microscópica.

En la microscopía TEM, el haz de electrones pasa a través de una muestra ultrafina. La imagen se forma a partir de la interacción de los electrones transmitidos con el sistema estudiado después de la ampliación y el enfoque en un dispositivo de imagen, como una pantalla fluorescente o una cámara CCD.

Las micrografías TEM de este estudio se adquirieron en un equipo PHILIPS CM-200 dotado de microanálisis (EDS), con un tamaño mínimo de spot de 15 nm y resolución máxima entre dos puntos de 2,8 Å. Las muestras se depositaron sin usar disolventes, sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono.



Figura 10. Microscopio FEI Talos.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), las imágenes obtenidas por campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y las imágenes obtenidas por campo brillante (BF-STEM) presentadas en esta tesis se registraron en un instrumento FEI TALOS F200X G2, **Figura 10.**

Los estudios HAADF-STEM se realizaron utilizando una sonda de electrones de 0,5 nm de diámetro y una cámara de difracción de 10 cm de longitud. La composición química de las muestras se estudió en modo STEM utilizando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (Oxford Instrument, Inca Energy-200). Las muestras se depositaron en una rejilla de cobre recubierta de carbono sin utilizar disolventes. El exceso de muestra se eliminó de las rejillas utilizando un flujo de N₂.

Los tamaños promedios de partículas se estimaron a partir de las micrografías de TEM mediante mediciones de partículas individuales con un conteo de al menos 250 partículas.

El diámetro promedio de las partículas metálicas se consideró sobre la base de su homogeneidad, dispersión y morfología de las partículas. El tamaño de partícula promedio fue estimado de acuerdo a la ecuación 9:

$$D_p = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{Ec. 9} \quad [10]$$

Donde d_i es el diámetro geométrico de la partícula i y n_i es el número de partículas con este diámetro promedio.

Por último, se calculó la dispersión metálica basada en el modelo propuesto por Polisset [11]. En este modelo la dispersión está definida como:

$$D = \frac{N_s}{N_t} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde N_s es el número de átomos en la superficie y N_t es el número total de átomos. N_s está corregido considerando la superficie de contacto N_c , entre la partícula metálica y el soporte llevando a $N_s' = N_s - N_c$;

$$D = \frac{N'_s}{N_t} \quad \text{Ec. 11}$$

La dispersión depende del tamaño de partícula metálica como:

$$d_{rel} = d_{sph}/d_{at} = 1/d_{at} \cdot \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} N_t \frac{V_{m.el}}{n_{m.el.}}} \quad \text{Ec. 12}$$

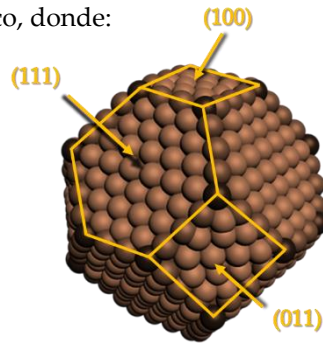
Donde d_{sph} es el diámetro de la esfera con un volumen igual al volumen ocupado por átomo por celda unidad, $d_{at.}$ es el diámetro del átomo metálico considerado, $n_{m.el.}$ es el número de átomos en la celda unidad y $V_{m.el.}$ es el volumen de la celda unidad.

Finalmente, el cálculo de N_t , N_s y N_s' depende de la geometría seleccionada. En nuestro caso se seleccionó el modelo cuboctaédrico, donde:

$$N_t = 16 n^3 - 33 n^2 + 24 n - 6 \quad \text{Ec. 13}$$

$$N_s = 30 n^2 - 60 n + 32 \quad \text{Ec. 14}$$

$$N_s' = 27 n^2 - 51 n + 25 \quad \text{Ec. 15}$$



Siendo n el número de átomos que componen la partícula.

Mediante el uso de estas ecuaciones (13-15) se obtiene una curva que relaciona directamente el diámetro de la partícula medida por microscopía con la dispersión de la fase activa calculada.

2.7. Espectroscopías vibracionales Raman e Infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS).

La energía de las moléculas se debe principalmente a tres efectos: a) el movimiento de electrones, b) la vibración de los átomos constituyentes y c) la rotación de la molécula. Cuando una molécula absorbe un fotón, los tres procesos tienen lugar, pero a diferentes escalas de tiempo, siendo las vibraciones electrónicas significativamente más rápidas que las rotacionales. Las espectroscopías vibracionales proporcionan información estructural del material estudiado, su simetría molecular y posibles especies absorbidas. Es importante mencionar que las transiciones vibracionales observadas se obtienen cuando la fuente de radiación utilizada para excitar la molécula tiene una longitud de onda específica (λ) comprendida entre 10 y 4 nm. Sin embargo, no todas las transiciones están permitidas para cada molécula, el número de transiciones depende de su simetría y reglas de selección.

En este estudio, se utilizaron dos espectroscopías vibracionales para caracterizar los materiales sólidos; la espectroscopía Raman para obtener información estructural de los carbones y la espectroscopía DRIFT para estudiar las especies oxigenadas en la superficie del catalizador después de los procesos de activación o especies absorbidas en la superficie tras los procesos catalíticos.

El estudio Raman se realizó en un microscopio dispersivo Horiba Jobin Yvon® (HR800) con apertura confocal de 1000 μm , equipado con una rejilla de difracción de 600 ranuras/mm y un detector CCD, utilizando un láser verde ($\lambda = 532,14 \text{ nm}$; potencia máxima 20 mW) y un objetivo 50x. Para

evitar posibles cambios en la muestra por sobrecalentamiento se disminuyó la potencia de trabajo del láser a 5mW, trabajando con un filtro de densidad óptica D0,6.

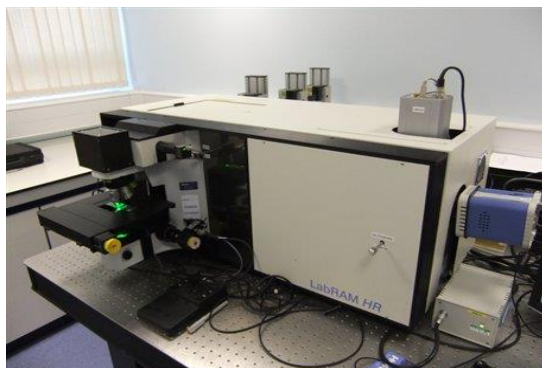


Figura 11. Microscopio Horiba Jobin Yvon.



Figura 12. Espectrómetro Jasco.

Los experimentos DRIFT se registraron a temperatura ambiente con la muestra sin diluir, utilizando un espectrómetro Jasco FT-IR 6200 equipado con un accesorio DRIFTS de la marca Pike modelo EASI-DIFF, trabajando con una resolución de 4 cm^{-1} y un

promedio de 128 barridos. Se cargaron aproximadamente 50 mg de muestra.

Los experimentos DRIFTS-Operando se realizaron en un equipo Thermo (Waltham, MA, USA) modelo Nicolet iS50 equipado con un detector (MCT). Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm^{-1} y una acumulación de 128 escaneos. El paso óptico fue continuamente purgado con un flujo de nitrógeno puro para eliminar el CO_2 y el vapor agua, tomando la línea base sin cargar la muestra. Se cargaron 25 mg de muestra en el pocillo situado en el accesorio de DRIFTS de la marca Harrick (Pleasantville, NY, USA).

2.8. Medida del potencial Z y del punto isoelectrico (pI).

Las medidas del punto cero de carga (potencial Z) y del punto isoelectrico (pI) proporcionan información sobre la basicidad y/o acidez de los materiales. Las propiedades ácido/base de los materiales, es de un aspecto fundamental para el proceso catalítico en general, y cobra una mayor importancia cuando el proceso se realiza en fase líquida.

La acidez de los sólidos se evaluó mediante dos procedimientos diferentes. Primero, el punto isoelectrico (pI) relacionado con la acidez en masa, se evaluó mediante titulación, utilizando un electrodo de pH (Metrohm) de acuerdo con el procedimiento descrito por Markus y cols. [12]. Cincuenta miligramos de la muestra se dispersaron en cincuenta mililitros de agua destilada, la suspensión se agitó continuamente con un agitador magnético durante las medidas, y el pH se siguió con el tiempo. El punto isoelectrico de la muestra corresponde al pH medido cuando se alcanza un valor de pH constante.



Figura 13. Equipo Malvern Zetasizer.

La acidez de la superficie se evaluó midiendo el potencial zeta con un equipo Malvern Zetasizer Nano-ZS, utilizando una solución de HCl 0,1 M como tampón de acidez y NaOH 0,1 M como un tampón de basicidad para el ajuste del pH. Se

dispersaron 20 mg de la muestra en 10 ml de agua destilada bajo agitación continua. Las medidas se realizaron desde pH 2 a pH 11 con un incremento de 0,5. Se obtuvieron tres medidas para cada valor de pH, representandose la media.

2.9. Descomposición a temperatura programada en flujo de gas inerte seguida por espectrometría de masas (DTP-MS).

Los métodos de temperatura programada son bastante populares para la caracterización superficial de los sólidos carbonosos. Los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón se descomponen con la temperatura, liberando, entre otros, CO y CO₂. Existe cierta confusión en la literatura con respecto a la asignación de las señales de DTP a grupos de superficie específicos, ya que estas señales pueden verse afectadas por la textura del material, la velocidad de calentamiento y la geometría del sistema experimental utilizado [13,14]. Sin embargo, se pueden establecer algunas tendencias generales. Así, una salida de CO es característica de la descomposición de los ácidos carboxílicos a bajas temperaturas, o de las lactonas a temperaturas más altas; los anhídridos carboxílicos originan tanto una señal de CO como una señal de CO₂; Sin embargo, los fenoles, éteres y carbonilos (y quinonas) originan una única señal de CO. En general, los espectros de DTP obtenidos con materiales de carbono muestran señales compuestas de CO y CO₂ que deben deconvolucionarse antes de poder estimar la composición superficial [15].

Aproximadamente 100 mg de soporte o catalizador se cargó en un reactor de cuarzo en forma de U, situado dentro de un horno tubular vertical, que se calienta con un programa de temperatura a 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Como gas portador, se usa un gas inerte, en este caso helio, con un flujo de 50 mL/min. y la corriente gaseosa de salida del reactor, se conduce hacia un espectrómetro de masas donde se analiza su composición de en función de las masas (m/z) de los fragmentos ionizados. Para su análisis, se registraron todas las masas desde 1 hasta 99 umas, que fueron analizadas para cada material en concreto. En el caso de los soportes carbonosos se representa las masas $m/z= 2$ característica del hidrógeno, la $m/z= 18$ asociada al agua, la $m/z= 28$ característica del CO, y la $m/z= 44$ característica del CO₂.

3. Horno de pirólisis.

Estos estudios se realizaron a escala laboratorio en un horno de pirólisis horizontal de la marca IBERFLUID Instruments, Modelo *FK 1000*, de la casa IBERFLUID equipado con un reactor en continuo tubular horizontal de acero de 7,8 cm de diámetro interno. La materia biomásica, se coloca en navetas cerámicas de 50 mL de volumen, dentro de la zona de control de la temperatura, que se sitúa en el centro del reactor. El ajuste de la atmósfera de pirólisis se realizó mediante el uso de controladores de flujo másico de la marca Bronkhorst, situados en un panel a la entrada del reactor. Cada gas de reacción, se controlaba con la ayuda de un controlador de flujo másico distinto, pudiendo de esta manera introducir atmósferas puras o bien una mezcla de ellas, en cualquier intervalo de composición. Para minimizar los problemas de taponamiento en la salida de gases a la calle, se colocaron dos trampas frías de acero para la condensación de bioaceites. Un esquema del equipo de pirólisis empleado se muestra en la **figura 14**.

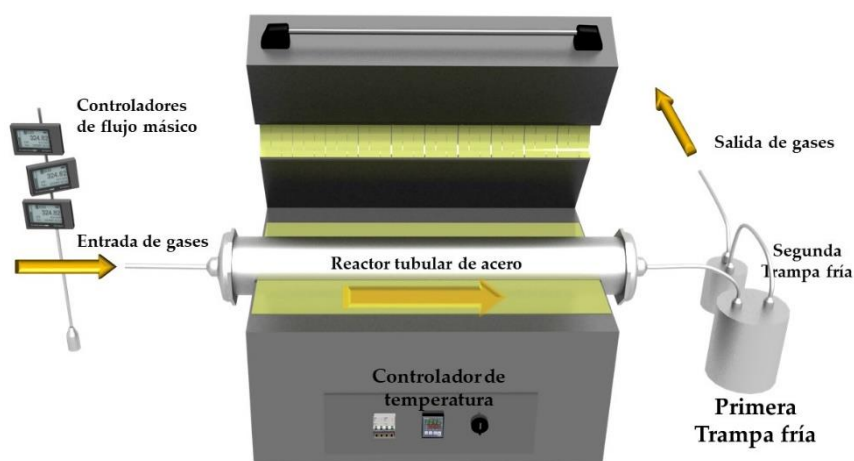


Figura 14. Esquema representativo del horno tubular para la pirólisis de biomasa residual.

4. Actividad catalítica.

A lo largo de esta tesis doctoral han sido estudiadas tres reacciones catalíticas, la primera de ellas en fase gaseosa, la reacción de Water Gas Shift y las otras dos en medio líquido: la Deshidrogenación de ácido fórmico y la hidrodesoxigenación de vanilina.

4.1. Reacción en fase gaseosa.

4.1.1. Reacción de desplazamiento del gas de agua (Water Gas Shift).

El ensayo catalítico se llevó a cabo en un equipo de diseño propio, **figura 14**, equipado con un reactor tubular de acero de 8 mm. de diámetro. Las medidas se realizaron a presión atmosférica, entre 180 y 350 °C y en dos condiciones diferentes de reacción, denominadas mezcla modelo y mezcla industrial. En las condiciones de mezcla modelo, que simulan las condiciones de limpieza de corrientes de H₂, se introduce una mezcla gaseosa compuesta por vapor de agua y CO diluido en nitrógeno. Sin embargo, en las condiciones de mezcla industrial, que simulan las condiciones de salida de un reformador de etanol típico, se introduce hidrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y un porcentaje volumétrico superior de CO, en las proporciones ilustradas en la **tabla 1**.

Tabla 1. Condiciones experimentales de los test catalíticos de WGS.

	Mezcla modelo	Mezcla industrial
<i>CO (% v/v)</i>	4,5	9
<i>H₂O (% v/v)</i>	30	30
<i>CO₂ (% v/v)</i>	-----	11
<i>H₂ (% v/v)</i>	-----	50
<i>N₂ (% v/v)</i>	Balance	-----
<i>Volumen del lecho (cm³)</i>	1	1
<i>Velocidad espacial (h⁻¹)</i>	6000	6000

La velocidad espacial empleada en la reacción en términos volumétricos, fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$GHSV (h^{-1}) = \text{Flujo}_{\text{reacción}} / \text{Volumen}_{\text{lecho}} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde flujo de reacción está expresado en litros por hora ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$) y el volumen del lecho en litros (L).

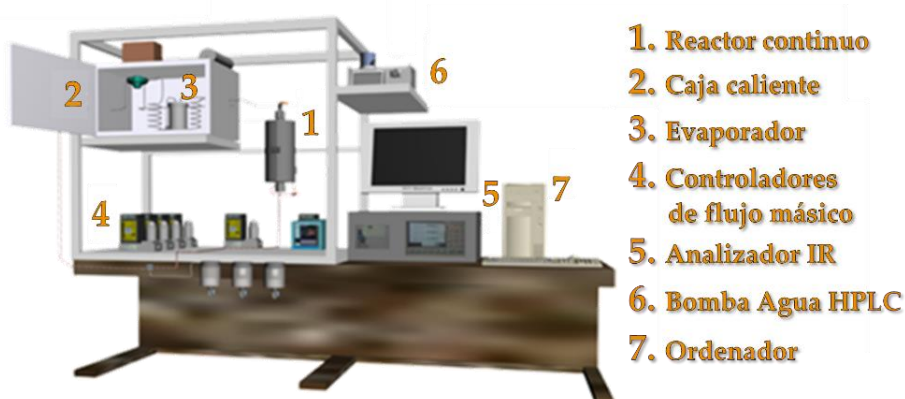


Figura 15. Equipo de medida de la reacción de Water Gas Shift.

El equipo se compone de cuatro controladores de flujo másicos de 200 mL/min (4), que permiten el control de los flujos de CO , CO_2 , H_2 y N_2 . El otro reactivo de reacción, el agua, se introduce con una bomba de inyección HPLC de la marca Gilson modelo 307 (6). Todos los reactivos llegan a una caja caliente, que se encuentra a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2), compuesta de un evaporador (3), donde se produce la gasificación del agua líquida. Tras la gasificación la mezcla gaseosa y el vapor de agua pasan al mezclador donde se produce su mezcla. Posteriormente la mezcla gaseosa homogénea, se dirige hacia la entrada del reactor en continuo de lecho fijo (1), que se encuentra dentro del horno tubular. Tras reaccionar y antes de su entrada en el sistema analítico, se retira parcialmente el agua de la corriente gaseosa con el uso de tres colectores de agua. Por último, la mezcla gaseosa seca se analiza en un analizador infrarrojo de la marca ABB (5), modelo AO2020, donde, mediante la integración de las bandas IR correspondientes se determinan los porcentajes volumétricos de CO y CO_2 . Los resultados se monitorizan en un ordenador para su tratamiento (7).

El catalizador (100 mg.), diluido con SiC, Carborundum (material inerte en reacción, Sigma Aldrich, CAS= 10-2005, $125\text{ }\mu\text{m}$) hasta un volumen total de 1 cm^3 (aprox. 1,4 g. de SiC) se coloca en el reactor tubular de acero de 8 mm. de diámetro, entre lana de cuarzo. Para tener un mejor control de la temperatura, el termopar de lectura se coloca justo encima del lecho catalítico. Todos los sólidos fueron tamizados por debajo de $500\text{ }\mu\text{m}$, probándose en reacción la fracción inferior. Para la dilución se usó carborundum de un tamaño de

partícula próximo al tamaño de partícula del catalizador, para reducir los problemas de pérdida de carga.

Previo a la medida catalítica, se realizó una activación in situ dentro del reactor, en una mezcla H₂/N₂ 1:1 con un flujo total de 100 mL/min. durante una hora a 350 °C. Tras esto se evaluaron las prestaciones catalíticas de la reacción en términos de conversión de CO, mediante la ecuación 16:

$$\text{Conversión CO (\%)} = \frac{CO_{\text{entrada}} - CO_{\text{salida}}}{CO_{\text{entrada}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 17}$$

Junto con la conversión de CO, se calculó la frecuencia de recambio (TOF). Estos valores se calcularon para su comparación con los resultados reportados en la literatura, según la siguiente expresión:

$$TOF [s^{-1}] = \frac{r_{CO} \cdot 100}{M_{Pt} \cdot D_{Pt}} \quad \text{Ec. 18}$$

Donde r_{CO} es la velocidad de reacción en mol CO_{convertido}·g_{Pt}⁻¹·s⁻¹, M_{Pt} es el peso atómico de platino (195,08 g·mol⁻¹) y D_{Pt} es la dispersión del metal, calculada a partir de las micrografías TEM según la ecuación 12.

Para los ensayos de ciclos catalíticos, el catalizador se mide en un primer ciclo de reacción, y tras alcanzar los 350 °C, la temperatura se baja a 180 °C en atmósfera inerte (nitrógeno) y una vez estabilizada la temperatura, se cambia la atmósfera inerte por la atmósfera de reacción y se comienza con un segundo ciclo. Este proceso se repetirá en base del número de ciclos de reacción que se deseen realizar.

Por otro lado, para determinar con precisión los balances de materia, y dado que este sistema analítico sólo nos permite determinar con exactitud CO y CO₂, en casos puntuales la reacción catalítica, se repitió en un equipo Microactivity Reference® de la empresa PID, acoplado a un MicroCG de la marca Varian model CP-4900, **figura 16**, con dos columnas diferentes en paralelo, una Molecular Sieve 5 A que permite determinar con exactitud, CO, O₂, H₂, N₂, CH₄ e hidrocarburos de cadena corta y una columna PoraPac-Q que permite determinar el CO₂.

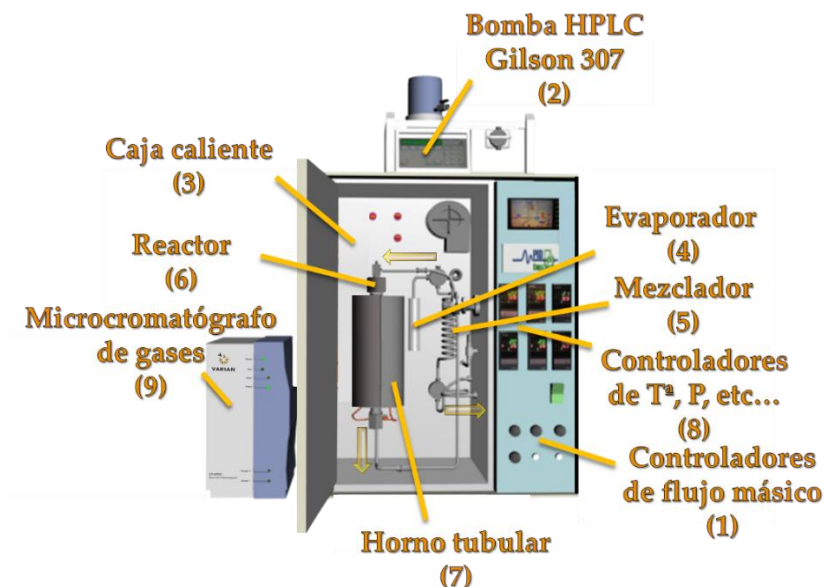


Figura 16. Equipo automatizado para el test catalítico de Water Gas Shift.

Este equipo se compone de seis controladores de flujo másico de 200 mL/min (1), que permiten el control de los flujos de los reactivos gaseosos. El otro reactivo de reacción, el agua, se controla con una bomba de inyección HPLC de la marca Gilson modelo 307 (2). Todos los reactivos llegan a una caja caliente, que se encuentra a 180 °C (3), y contiene un evaporador (4), donde se produce la gasificación del agua líquida hacia el vapor de agua. Tras esto, la mezcla gaseosa y el vapor de agua se dirigen directamente hacia el mezclador (5) donde se produce la mezcla uniforme de la corriente de reacción. Posteriormente, la mezcla uniforme de reactivos va hacia la entrada del reactor continuo de lecho fijo (6) de 8 mm. de diámetro, que se encuentra dentro del horno tubular (7) que permite el control de la temperatura (8). Dentro del reactor se encuentra el catalizador cargado en las mismas condiciones de dilución, posición y carga, utilizadas para el ensayo en el equipo casero, (primer párrafo de la página anterior). Finalmente, la mezcla gaseosa convertida tras pasar por el reactor, sigue el diagrama de flujo representado por flechas en la **figura 16**, llega a un peltier, para retirar toda el agua que no haya sido convertida antes de su entrada en un microcromatógrafo de gases Varian modelo CP-4900 (9) para su análisis.

Se utilizaron las mismas condiciones de reacción mostradas en la **tabla 1**, y el catalizador se colocó de la misma manera a la descrita con anterioridad dentro del reactor de lecho fijo.

El balance de carbono, dado que no se detectaron en ningún caso especies distintas a CO, CO₂ e H₂, se evaluó mediante la ecuación 19:

$$BC (\%) = \frac{(Flujo_{CO} + Flujo_{CO_2})_{salida}}{(Flujo_{CO} + Flujo_{CO_2})_{entrada}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 19}$$

De esta misma manera mediante el balance de carbono, se pudo comprobar si existen reacciones competitivas, como por ejemplo gasificaciones parciales del soporte carbonoso, bajo las condiciones de reacción.

4.1.1.2. Problemas difusionales.

Como es bien conocido, los carbones en presencia de vapor de agua, compactan reduciendo el volumen de lecho, provocando pérdidas de carga y problemas difusionales intra e interpartícula reduciendo el contacto entre las partículas del catalizador, **figura 17**.

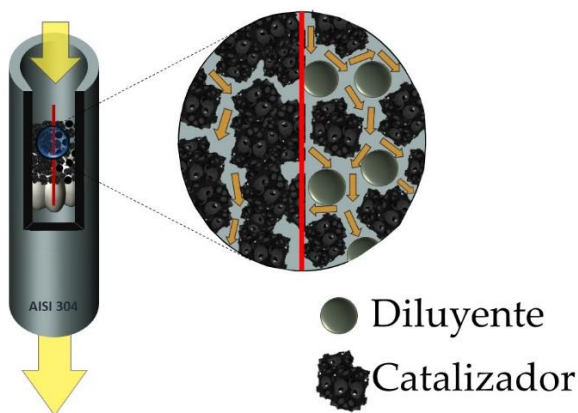


Figura 17. Problemas difusionales con el empleo de carbones en fase gaseosa.

Para evaluar los posibles problemas difusionales en el reactor, se probó el catalizador dopado Pt-Na[5%]/C_{cel} 700 °C N₂/H₂, con un volumen constante de lecho igual a 1,5 cm³, con objeto de fijar la velocidad espacial volumétrica GSHV. Este catalizador fue testado sin diluir, es decir, con una carga de catalizador puro en un volumen de 1,5 mL, correspondiente aproximadamente a 400 mg de catalizador y diluyendo, respectivamente, 103, 254 y 400 mg de

catalizador con carburo de silicio (SiC, Sigma Aldrich) hasta el mismo volumen de lecho (1,5 mL). A cualquiera de los efectos, en el catalizador sin diluir existen cuatro veces más sitios activos, que, en el catalizador diluido, por lo que su conversión si no existieran problemas difusionales debería ser más alta.

Como muestra la **figura 18a**, para las conversiones de CO, el empleo de un diluyente en reacción, provoca una mejora de la actividad catalítica, con un máximo de 250 mg en 1,5 ml de lecho. Al aumentar esta proporción, la actividad catalítica cae a valores próximos a los del catalizador sin diluir.

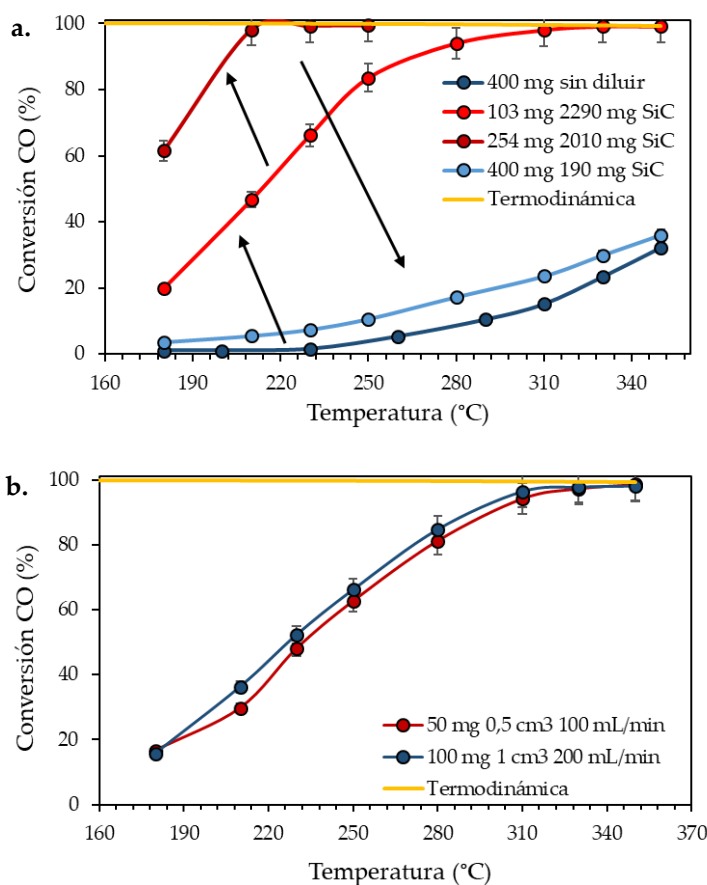


Figura 18. a. Conversión de CO en función de la dilución del catalizador con un flujo de 100 mL/min y un volumen de lecho de 1,5 cm³ y **b.** Conversión de CO en función para una misma GHSV, para un catalizador Pt-Na/C_{cel}.

Para confirmar este tipo de efecto, otros ensayos han sido realizados a lo largo de la tesis doctoral, **figura 17b**. Estos ensayos consistieron en fijar la velocidad espacial GHSV (Gas Hourly Space velocity) a 12000 h⁻¹, y variar el flujo y el

volumen del lecho con objeto de evaluar los posibles problemas difusionales. Así se encontró que manteniendo la misma velocidad espacial se obtienen similares curvas catalíticas, dentro del error experimental, **figura 18b**.

Ambos ensayos indicarían que, en las condiciones de medida seleccionadas, no existen problemas difusionales o de compactación.

4.1.1.3. Problemas de gasificaciones parciales de carbón.

Otro de los problemas típicos que pueden presentar los catalizadores basados en carbón, cuando se prueban en reacciones que contemplan gases oxidantes como el dióxido de carbono o el agua, son las gasificaciones parciales mediante reacciones endotérmicas, Ec. 20-21.



De acuerdo con el diagrama de Ellingham, el total de la energía libre de formación del CO_2 por oxidación del carbón es casi constante e indiferente de la temperatura, mientras que la energía libre de Gibbs para la formación del CO es una línea descendente. Estas dos líneas se encuentran a 700°C , y de esta forma la reacción de Boudouard implica a temperaturas menores de 700°C un equilibrio exotérmico hacia la formación del dióxido de carbono y cuando se presenta a altas temperaturas la reacción es endotérmica en la formación de monóxido de carbono. A pesar de que la reacción de WGS está realizada a temperaturas menores de 350°C , en donde los problemas de gasificación podrían ser descartados, la reacción se siguió por cromatografía de gases, para conocer los volúmenes exactos de H_2 , CO y CO_2 generados y de esta manera evaluar el balance de carbono, para la formación de coque mediante la reacción de oxidación de CO_2 .

De esta manera y cada vez que se testaba algún catalizador nuevo, la primera medida se realizaba en este equipo para evaluar posibles problemas de gasificación. Como ejemplo, en la **figura 19** se muestra los resultados de actividad catalítica en términos de conversión de CO , obtenidos para los catalizadores $\text{Pt/C}_{\text{cel}} \text{ N}_2/\text{H}_2$, y $\text{Pt-Na/C}_{\text{cel}} \text{ N}_2/\text{H}_2$, así como los balances de carbono determinados a partir de la ecuación 22.

$$\frac{(\text{Moles CO} + \text{moles CO}_2)_{\text{salida}}}{(\text{Moles CO} + \text{moles CO}_2)_{\text{entrada}}} \cdot 100$$

Ec. 22

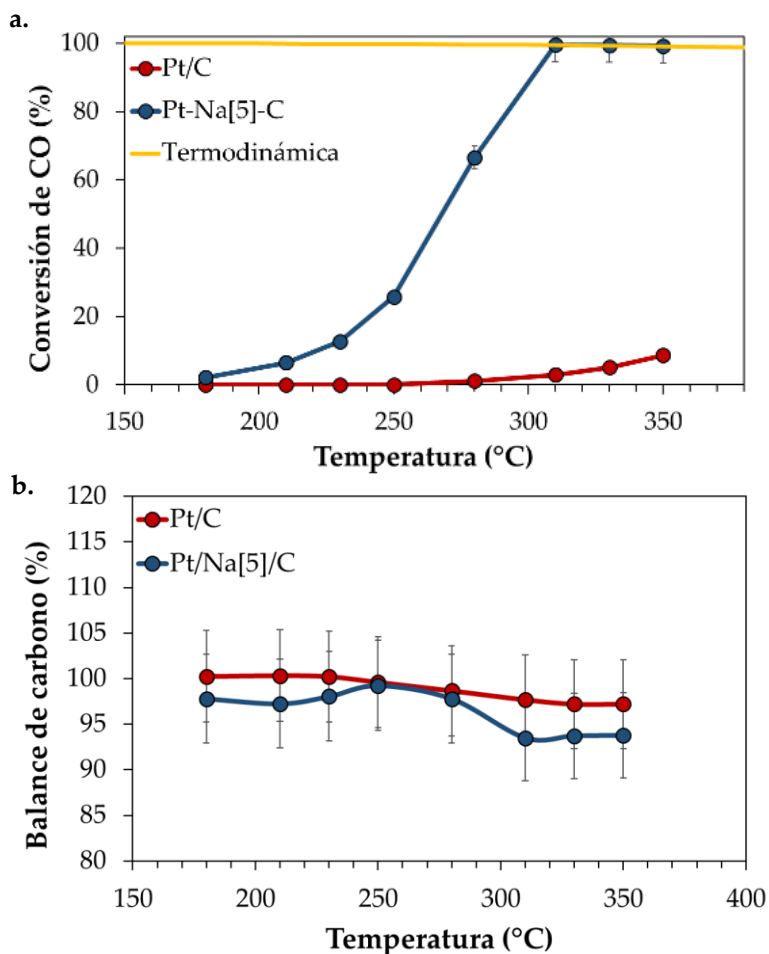


Figura 19. a. Conversión CO y **b.** balance de carbono para los catalizadores Pt/C y Pt-Na/C.

Como se muestra en la **figura 19**, los balances de carbono cierran para ambos catalizadores dentro de un intervalo de confianza del $\pm 7\%$, por lo que cualquier proceso de gasificación parcial o coquetización para ambos catalizadores, quedaría completamente descartado, en estas condiciones de reacción. Tras esta comprobación, la reacción se midió en el equipo casero, por motivos de rapidez en las medidas.

De la misma manera se calculó la trazabilidad de las medidas realizadas en ambos equipos, en el equipo casero y en el microactivity, para descartar problemas de desfase del procedimiento experimental de medida.

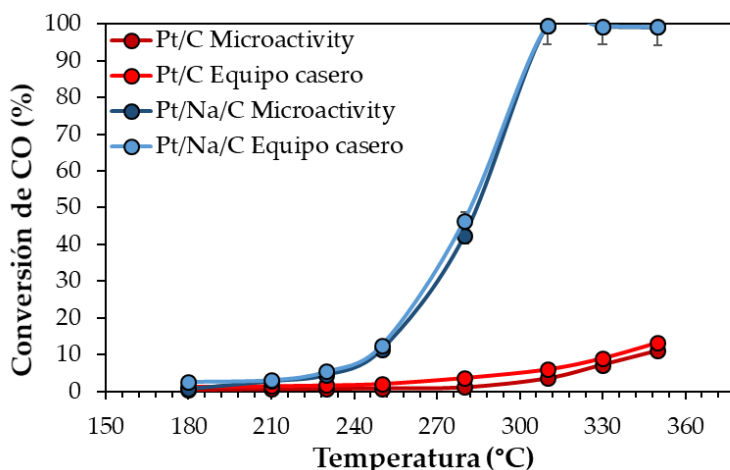


Figura 20. Trazabilidad entre ambos equipos de medida, microactivity y equipo casero.

Como muestra la **figura 20**, las prestaciones catalíticas para ambos catalizadores medidos en los dos equipos distintos son similares entre sí, dentro del error cometido por cada equipo de medida.

Tras encontrar las condiciones en donde todos los problemas ingenieriles fueran minimizados, tanto los problemas de pérdida de carga, problemas difusionales o problemas de gasificaciones parciales, se empezaron a testar la serie de catalizadores preparados para esta reacción.

4.2. Reacciones en medio líquido.

4.2.1. Deshidrogenación de ácido fórmico.

La reacción de deshidrogenación de ácido fórmico (DAF) se evaluó en un equipo de diseño propio, construido durante la tesis doctoral. El ensayo catalítico fue llevado a cabo en medio líquido en un reactor discontinuo de mezcla perfecta a presión atmosférica. Los parámetros de reacción, tales como la temperatura, la velocidad de agitación, la concentración de ácido fórmico, la carga de catalizador o el medio de reacción, fueron optimizados. Para este fin, se empleó un catalizador comercial 10% Pd/C_{activo} (CAS 44350, Alfa Aesar), con la idea de reducir los problemas derivados de la heterogeneidad del catalizador.

El error experimental de la medida fue calculado mediante la repetición de diferentes test catalíticos, fijando las condiciones de reacción y la carga de catalizador. Se encontró una variabilidad en las respuestas catalíticas del 8% sobre el volumen total producido.

De esta manera mediante la evaluación de la frecuencia de recarga para cada ensayo, se encontraron unas condiciones óptimas para cada uno de los parámetros de reacción testados, **figuras 21-26**.

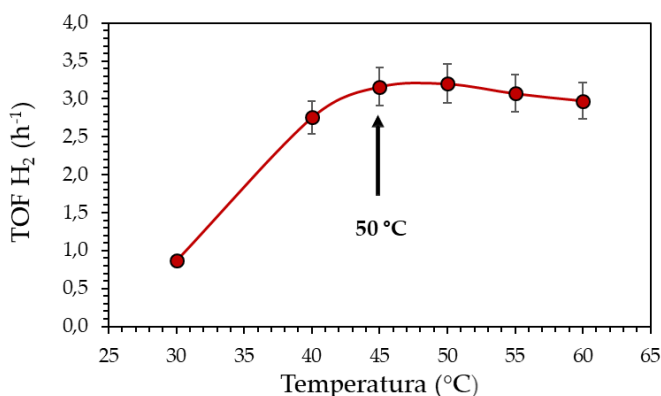


Figura 21. Optimización de la temperatura de reacción.

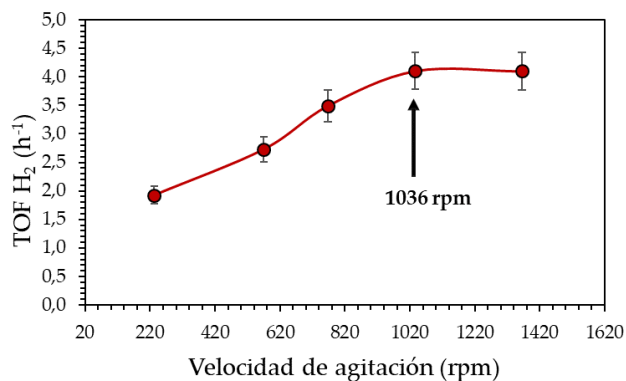


Figura 22. Optimización de la velocidad de agitación.

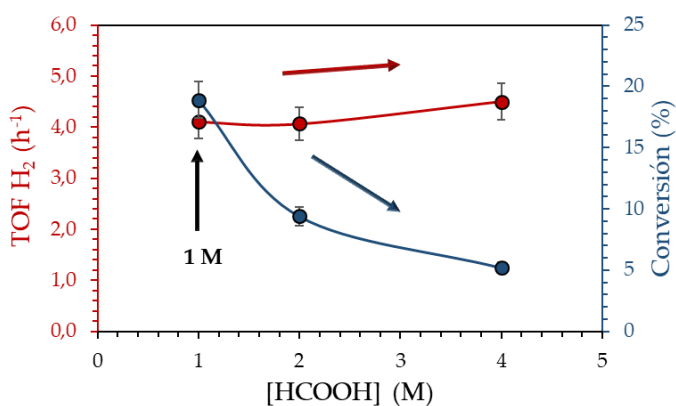


Figura 23. Optimización de la concentración de ácido fórmico.

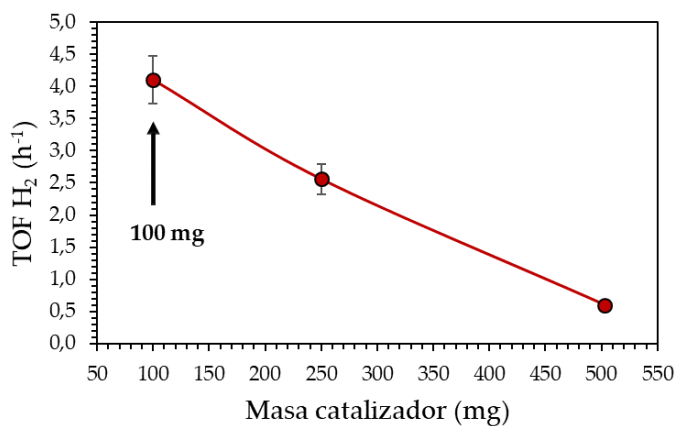


Figura 24. Optimización de la masa de catalizador.

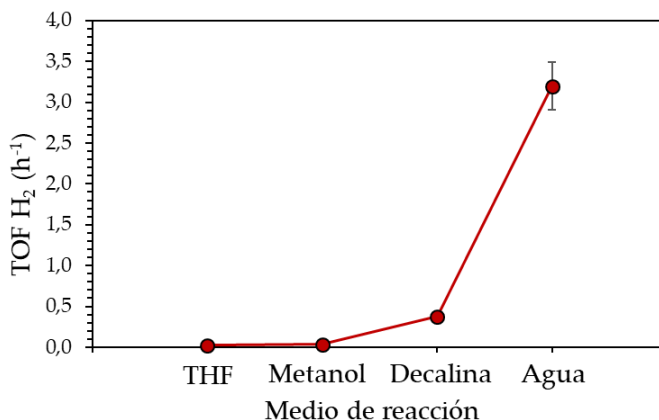


Figura 25. Optimización del solvente empleado.

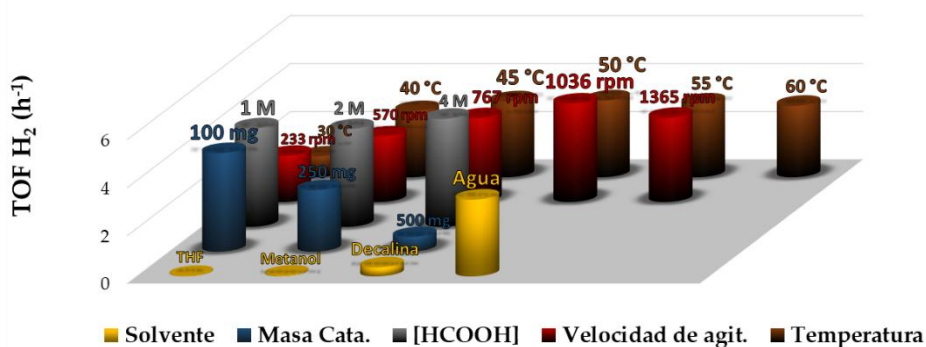


Figura 26. Resumen condiciones de operación.

Como muestra la **figura 26** para el resumen de todos los parámetros de reacción probados, se eligieron como condiciones óptimas una temperatura de 50 °C, una velocidad de agitación de 1036 rpm, una carga de 100 mg. de catalizador y como solvente agua destilada. Cada test catalítico se prolongó un total de 2 horas y media, **tabla 2**. El análisis de los reactivos se realizó en continuo, en un sistema en línea, en donde primero se realiza el análisis del CO₂ mediante un analizador externo, y tras esto la corriente gaseosa llega a un micro cromatógrafo de gases para el análisis del H₂.

Tabla 2. Condiciones experimentales optimizadas del test catalítico.

	<i>DAF</i>
Temperatura (°C)	50
Agitación (rpm)	1036
Presión (atm)	1
Flujo de N₂ (mL/min)	100
[HCOOH] (M)	1
Medio de reacción	Agua
Volumen HCOOH (mL)	100
Carga catalizador (mg)	100

El equipo se compone de un controlador de flujo másico con control de hasta 200 mL/min (1), con el que se controla el flujo de gas portador (N₂), que se hace pasar por el reactor para el arrastre de los gases generados. El reactivo de reacción, ácido fórmico, se introduce al reactor mediante el uso de una bureta automática de la marca Crison, modelo *PH-Burette 24* (2), con la que se añade el volumen necesario de ácido fórmico concentrado comercial (Sigma-Aldrich, CAS= 64-18-6, pureza >95%) para generar una solución acuosa de concentración 1 M. Previamente, en el reactor se dispersa en la cantidad de agua restante, el catalizador a medir y se calienta la solución acuosa hasta la temperatura de medida (50 °C). Una vez caliente se añade el ácido fórmico y se toma el tiempo cero de reacción. Para evitar posibles pérdidas de ácido fórmico por evaporación, se hace pasar agua fría (15 °C) con una bomba de recirculación de la marca Lauda, modelo *ECO E4* (4) a través de un reflujo acoplado a una de las bocas del reactor (5). La mezcla gaseosa resultante para la condensación de posibles restos de vapor de agua, se hace pasar en una primera trampa fría compuesta de bolas de vidrio (6). Posteriormente, para asegurar la total retirada del vapor de agua de la corriente de reacción, se hace pasar la corriente por un colector de agua antes de la llegada al analizador externo de CO₂ de la marca Vaisala, modelo *MI70*. Tras el paso por el analizador externo, la mezcla de gases, se hace llegar al microcromatógrafo de gases de la marca Varian modelo *CP-4900*, para su análisis. Este microCG está compuesto de una columna Molecular Sieve 5 A, con el que podemos determinar CO, H₂, O₂, CH₄, hidrocarburos de cadena corta y N₂, utilizado como patrón interno para nuestro análisis posterior. Para la determinación de la concentración de CO el microcromatógrafo fue calibrado con una mezcla de calibración compuesta de Metano, Etano, Etileno, Propileno, CO, CO₂, H₂ y N₂, cuyos valores analíticos

certificados (DIN EN ISO 6141) son 5,715%, 0,9%, 0,905%, 0,861%, 8,341%, 22,47% y 40,13%, respectivamente. Tras la calibración, se conocen los tiempos de retención y el área asociada a la concentración de cada gas, por lo que, con la ayuda de un gas portador inerte en reacción, se calcula la concentración de CO, e H₂, conociendo el área de sus señales. El error asociado a esta medida comprende entre el 10 y el 15%.

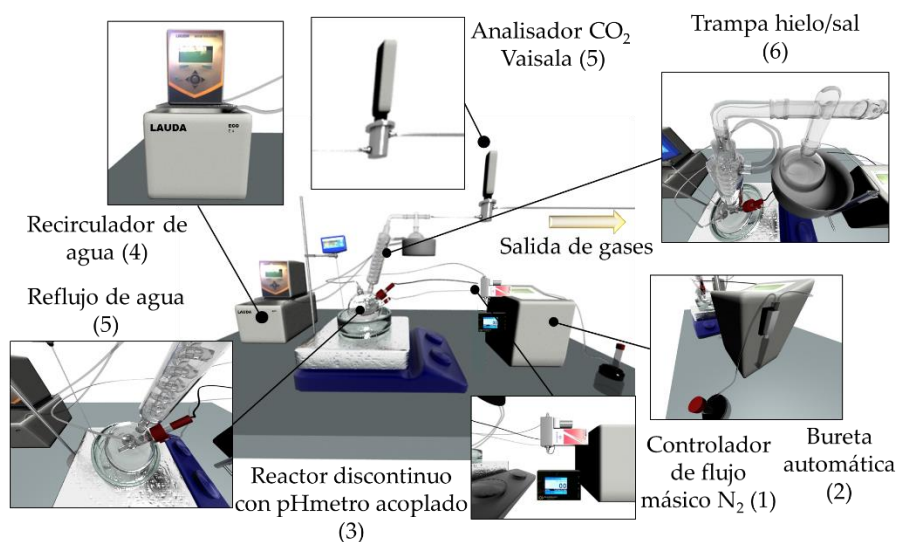


Figura 27. Equipo de medida de la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico.

El catalizador para esta reacción se dispersa en una solución acuosa dentro del reactor discontinuo de mezcla perfecta. Se introdujeron 100 mg de catalizador por ensayo, previamente tamizado, colocando la fracción inferior a 500 μm . Para tener una temperatura más homogénea dentro del reactor, se introduce dentro de un baño de aceite agitado magnéticamente, el cual tiene un termopar que permite el control de la temperatura externa. El pH de la solución se sigue con el uso de un pHmetro acoplado a una de las bocas del reactor discontinuo. Tras finalizar el ensayo catalítico, la reacción se detiene y se filtra para separar el catalizador del medio de reacción.

El catalizador se deja secar durante toda la noche a temperatura ambiente y caracteriza en el caso que fuera necesario.

Las prestaciones catalíticas de la reacción, se evaluaron en términos de la conversión de HCOOH mediante la ecuación 25. Dado que en ningún caso se detectó CO en la corriente gaseosa, se confirmó que todos los catalizadores

testados son selectivos hacia la reacción de deshidrogenación (Ec. 23) frente a la reacción de deshidratación (Ec. 24):



$$\text{Conversión HCOOH}(\%) = \frac{(\text{Moles HCOOH})_{\text{reaccionados}}}{(\text{Moles HCOOH})_{\text{iniciales}}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 25}$$

Para determinar con más precisión el balance de carbono, se analizó la concentración de ácido fórmico sin reaccionar mediante cromatografía líquida HPLC, usando agua como fase móvil, inyectando 25 μL por medida. La concentración de ácido fórmico encontrada, se introdujo en la expresión 26 junto a los moles obtenidos de H_2 y CO_2 mediante su correspondiente análisis, y se calculó el balance de carbono:

$$\text{BC}(\%) = 100 \cdot [\text{Mol}_{\text{HCOOH reaccionados}} + \text{Mol}_{\text{HCOOH sin reaccionar}} / \text{Mol}_{\text{HCOOH iniciales}}] \quad \text{Ec. 26}$$

En donde los moles de H_2 se obtuvieron mediante cromatografía de gases, los moles de CO_2 mediante análisis volumétrico con el uso del analizador Vaisala, y los moles de HCOOH sin reaccionar se determinaron mediante cromatografía líquida HPLC. En todos los casos, el balance de carbono cerró con valores superiores al 90%.

De igual manera para que los resultados catalíticos fueran comparables entre sí, se calculó la frecuencia de recarga para todos los catalizadores (TOF) en función del tiempo en horas, según la expresión 27.

$$\text{TOF} [\text{h}^{-1}] = \frac{\text{moles H}_2}{\text{moles Pd expuestos} \cdot \text{h}} \quad \text{Ec. 27}$$

En donde los moles de H_2 , se calcularon en base al flujo acumulativo total de hidrógeno por hora, y los moles de Pd expuestos, fueron calculados como el producto entre los moles de paladio y la dispersión metálica obtenida mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM).

4.2.2. Hidrodesoxigenación de vanilina.

La reacción de hidrodesoxigenación de vanilina se evaluó en un reactor a presión tipo Parr, modelo 4848, acoplado a un agitador magnético, **figura 28**. Después de cargar la solución de vanilina (Fluka, >98%) de 100 mg en 100 mL de agua destilada y el catalizador (50 mg) previamente tamizado por debajo de 62 μm . para reducir los problemas difusionales, dentro del reactor, se cierra y se purga con argón a 5 bares. Tras esto el argón se evacúa con hidrógeno hasta una presión total de 10 bares. Posteriormente, el reactor se lleva a la temperatura de trabajo (100 °C), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Una vez estable la temperatura, la presión se aumenta hasta 30 bares con H_2 , se conecta la agitación a 900 rpm. y se toma el tiempo cero de la reacción. La temperatura y la presión se mantuvieron constantes en el rango de ± 1 °C y $\pm 0,4$ bares, respectivamente.

El muestreo de los líquidos de reacción se toma cada media hora para su análisis, hasta el final de reacción (3 horas).

Finalizada la reacción, se disminuye la temperatura, el reactor se despresuriza, purgando previamente con argón para evacuar el hidrógeno, y se recupera el catalizador mediante filtrado a vacío, tras tres lavados con agua destilada, para su análisis si fuese necesario.

Las muestras tomadas se analizaron mediante cromatografía líquida (HPLC) en un equipo Agilent Technologies (*serie 1100*), equipado con un detector de fotodiodos UV-Vis configurado a 273 nm y una bomba cuaternaria. La columna utilizada fue una Ultra Techsphere ODS-5u (C18), de 250 mm. de longitud y 4,6 mm. de diámetro. La fase móvil compuesta de metanol (B) y 0,5% de ácido fosfórico (A) se fijó a un flujo de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando el siguiente gradiente:

A: B 85:15, 10 min, 25:25 (18 min), 30:70 (25 min), 30: 0 (30 min) y 35: 100 (35 min).

El volumen de inyección de la muestra y el tiempo de retención fueron 5 μL y 50 min, respectivamente [16].



Figura 28. Reactor a presión usado en la HDO de vanilina.

En este sistema catalítico, se usan deflectores de pared dentro del reactor, **figura 28**, y agitaciones elevadas, para reducir los problemas difusionales.

Los productos se cuantificaron utilizando una curva de calibración externa para los siguientes productos en función de la concentración en mg/mL : vanilina (J.T. Baker), p-creosol (Sigma Aldrich, 98%) y alcohol vanílico (Sigma Aldrich, > 98%). Las velocidades específicas se calcularon como el producto de los moles formados de productos por el tiempo y moles del metal totales, ec. 28.

$$r_{\text{vanilina}} = \text{mol}_{\text{vanilina convertida}} \cdot \text{mol}_{\text{metal}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{Ec. 28}$$

La frecuencia de recarga inicial ($\text{TOF}_{\text{inicial}}$) se calculó según la expresión 29.

$$\text{TOF} [\text{s}^{-1}] = \frac{r_{\text{vanilina}}}{\text{mol metal expuesto}} \quad \text{Ec. 29}$$

En donde r_{vanilina} son los moles de vanilina convertidos por segundo y mol de metal expuesto, ec. 29.

La conversión (Ec. 30) y la selectividad (Ec. 31) se calcularon en base al análisis de los picos visibles en el cromatograma. La selectividad se calculó como la

cantidad del producto i dividida por las cantidades de todos los productos visibles en el cromatograma de HPLC. Atendiendo a que la estequiometría de la reacción es 1:1:1, un mol de agua se forma por cada mol de vanilina en la reacción de hidrogenólisis para formar p-creosol. De esta manera el porcentaje másico máximo para la formación de p-creosol a partir de vanilina, dada la dilución provocada por la formación de agua en la segunda etapa de la reacción, es del 91%.

$$\text{Conversion (\%)} = \left(1 - \frac{n_{\text{vanilina}}}{n_{0\text{vanilina}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Ec. 30}$$

$$\text{Selectividad (i,\%)} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot 100 \quad \text{Ec. 31}$$

Donde i representan los productos de reacción alcohol de vanilina, vanilina y p-creosol, n_{van}^0 y n_{van} las cantidades de vanilina inicial y final, respectivamente. La cantidad de producto i , fue representada por n_i y $\sum_i n_i$ representa la suma de todos los productos.

Por último, el balance másico se calculó a partir de la suma de las masas de los productos y reactivos en los picos visibles en el cromatograma de HPLC (vanilina, alcohol de vanilina y p-creosol). El resto hasta cerrar el balance de carbono, se ha asociado a la formación de oligómeros, no visibles mediante cromatografía líquida.

$$\text{BC (\%)} = \frac{\text{Mol alc. vanilina} + \text{mol p-creosol} + \text{mol vanilina sin reacc.}}{\text{moles vanilina inic.}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 32}$$

5. Referencias bibliográficas.

- [1] Caballero Suarez L.M., Introducción a la catálisis heterogénea, Universidad Nacional de Colombia, 2001.
- [2] Liu Y, Xue JS, Zheng T, Dahn JR. Carbon 34 (1996) 193.
- [3] Xing W, Xue JS, Zheng T, Gibaud A, Dahn JR. J Electrochem Soc. 143 (1996) 3482.
- [4] Collins J., Zheng D., Ngo T., Qu D., Michelle Foster Carbon 79 (2014) 500.
- [5] Chu P.K., Li L., Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 253.
- [6] Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
- [7] Dollimore D., Shingles T., J. Appl. Chem. 19 (1969) 218.
- [8] Shull C.G., J. Am. Chem. Soc. 70, (1948) 1405
- [9] Linsen B.G., van den Heuvel A., in: E.A. Flood (Ed.), The Solid-Gas Interface, Chapter 35, Marcel Dekker, New York, 1967.
- [10] Megías-Sayago C., Santos J.L., Ammari F., Chenouf M., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A., Catal. Today 306 (2018) 183.
- [11] Polisset M., Ph. D. Thesis University of Paris VI, 1990.
- [12] Markus H., Mäki-Arvela P., Kumar N., Kulkova N.V., Eklund P., Sjöholm R., Holmbom B., Salmi T. and Murzin D. Yu, Catal. Lett. 103 (2005) 1.
- [13] Falconer JL, Schwarz JA. Catal Rev-Sci Eng. 25 (1983) 141.
- [14] Boehm HP. Carbon 32 (1994) 759.
- [15] Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Carbon 37 (1999) 1379.
- [16] Risner C., Kiser M., J. Sci. Food Agric. (2008) 1423

Capítulo I

Introducción general y objetivos principales



Resumen

En este capítulo se presenta la problemática a abordar y el objetivo general de la presente tesis doctoral. El biocarbón es un material rico en carbono de bajo coste derivado de la degradación termoquímica de la biomasa. Debido a su estructura química única, el biocarbón con una gran superficie y una rica funcionalización superficial fácilmente adaptable puede prepararse fácilmente mediante activación y/o funcionalización, y muestra un gran potencial para ser utilizado como un catalizador y/o soporte catalítico muy versátil en muchos procesos químicos. En este trabajo se propone la formación de biocarbones y la activación de y/o funcionalización del biocarbón, para su posterior aplicación en reacciones de producción de corrientes de hidrógeno y refino de bioaceites.

1. Introducción general.

1.1. Pronóstico de la demanda energética mundial.

Entre los graves problemas mundiales a los que se enfrenta la humanidad en la actualidad figuran los siguientes, el cambio climático y la contaminación del medio ambiente. Directamente ligado a ellos, se encuentra la problemática sobre la creciente demanda energética mundial, y la necesidad de buscar nuevas alternativas a las ya conocidas económicamente viables y respetuosas con el medio ambiente que ayuden innegablemente a crear un futuro sostenible. Como muestra la **figura 1**, las perspectivas de la demanda mundial de energía primaria son de crecimiento para los próximos al menos 15 años.

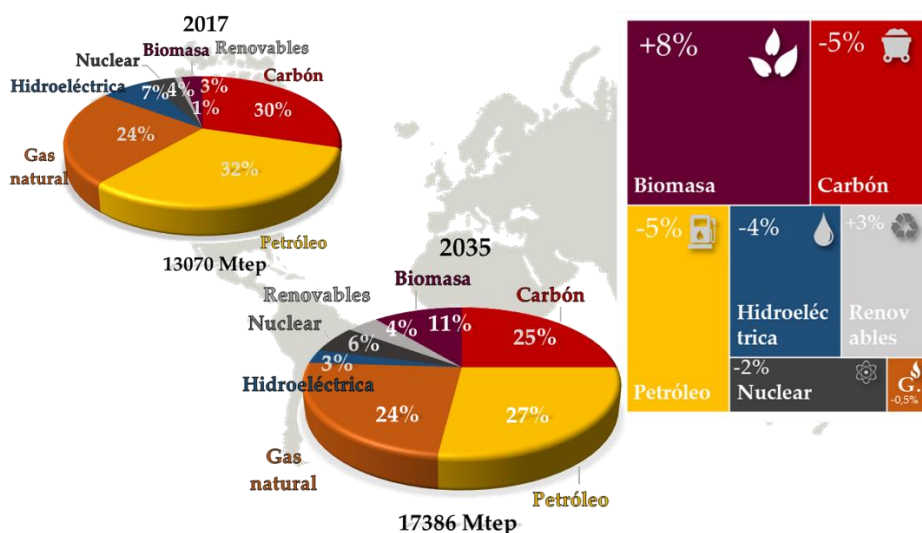


Figura 1. Perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria, entre 2017 y 2035.

De esta manera y como se muestra en el gráfico, la demanda energética mundial primaria será cubierta en un futuro próximo por la energía derivada de la biomasa. Como ha sido propuesto extensamente en la literatura la bioenergía obtenida de la biomasa, se puede procesar para su uso como fuente de energía alternativa [1-3].

A pesar de su elevada aplicabilidad, la bioenergía moderna es el gigante ignorado dentro de las energías renovables. Considerando bioenergía moderna aquella generada a partir de biomasa excluyendo la combustión de la misma. Descontando esta parte, el director de la AIE (Agencia Internacional de la

Energía) asegura que “la participación de la bioenergía moderna en el consumo total de energías renovables en el mundo es de alrededor del 50 por ciento en la actualidad, es decir, tanto como la energía hidráulica, eólica, solar y todas las demás fuentes combinadas”.

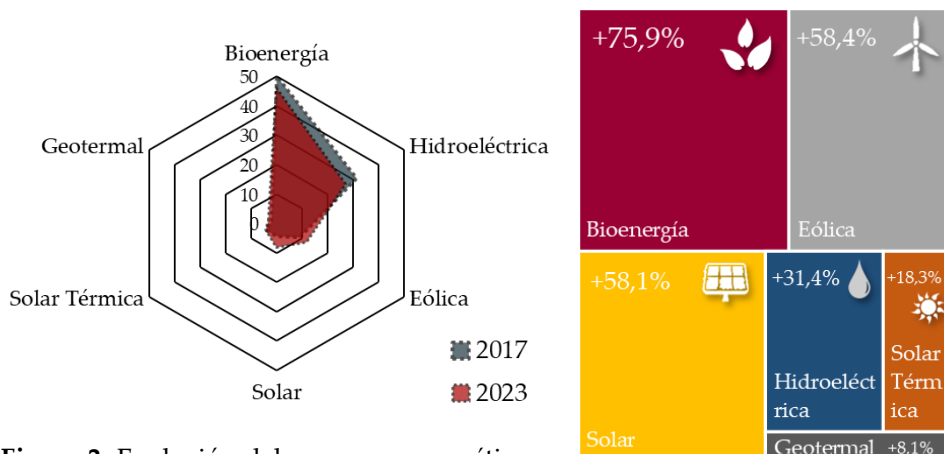


Figura 2. Evolución del consumo energético en renovables (%) entre 2017 y 2023.

Haciendo un análisis en un futuro más próximo, el informe de la AIE contiene un apartado especial para la bioenergía del que se desprende que: “la bioenergía protagonizará el mayor crecimiento en el consumo de renovables durante el período de 2018 a 2023, **Figura 2**.

Con este análisis sobre el balance energético en los próximos años, se puede concluir sin temor a equivocarnos que las energías renovables constituirán un soporte importante para cubrir el crecimiento total del consumo energético mundial.

En cuanto a la demanda energética mundial por sectores, **Figura 3**, las energías renovables, tendrán un crecimiento más rápido dentro del sector eléctrico, ya que proporcionarán casi un 30% de la demanda eléctrica para 2023, en comparación con el 24% que cubrieron en este mismo sector en 2017 [4].

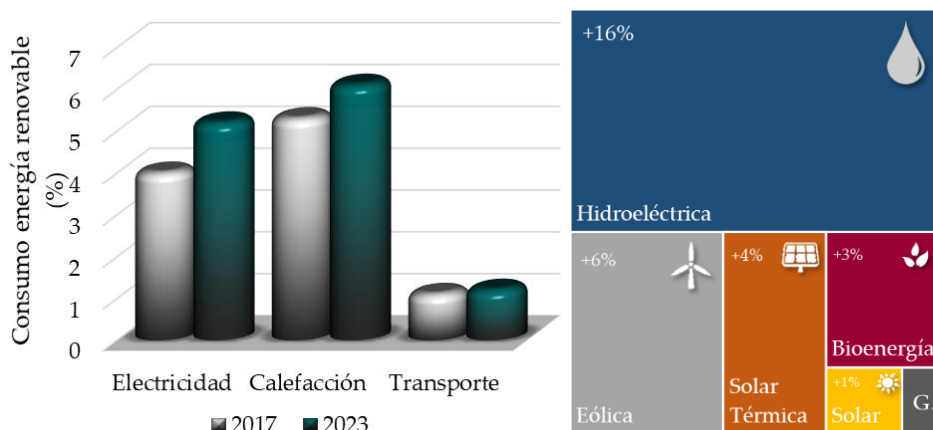


Figura 3. Evolución del consumo energético mundial de la energía renovable por sectores, entre 2017 y 2023.

Durante este período, se prevé que las energías renovables satisfagan más del 70% del crecimiento de la generación eléctrica mundial, liderado por la energía hidroeléctrica, seguido de la eólica, solar fotovoltaica, la bioenergía, la energía solar y por último la geotérmica. La energía hidroeléctrica sigue siendo la fuente de energía renovable más grande, ya que satisface el 16% de la demanda mundial de electricidad para 2023, seguida por la eólica (6%), la energía solar fotovoltaica (4%) y la bioenergía (3%) [4].

Aunque crece más lentamente que el sector eléctrico, el sector del calorífico, que incluye calefacción en edificios o industria, representará la mayor participación global de energías renovables para satisfacer la demanda de energía en 2023. Se espera que el consumo de calor renovable aumente en un 20% sobre el actual para alcanzar una participación del 12% de la demanda del sector para la calefacción en 2023, **Figura 4**.

Por último, las energías renovables en el sector transporte tienen la contribución más baja de los tres sectores, con una participación que se espera que crezca progresivamente en un 0,5% hasta 2023. Aunque se expanden en casi una quinta parte en el período que se pronostica, las energías renovables cubren solo una pequeña porción de la demanda energética mundial dentro del sector transporte. El principal motivo de esto, es la elevada y profunda implementación en el consumo continuo de productos derivados del petróleo para cubrir su demanda. Las energías renovables en el transporte provienen

principalmente de biocombustibles, y aunque su crecimiento sea limitado, el favorable tratamiento fiscal, la obligación y la preocupación mundial sobre el agotamiento de este tipo de combustibles derivados del petróleo han llevado a un crecimiento constante del consumo de biocarburantes sobre el consumo de fasilina y gasóleo, lo que puede hacer que este consumo energético se modifique en un hasta 65%, del valor pronosticado, para 2023 [4].

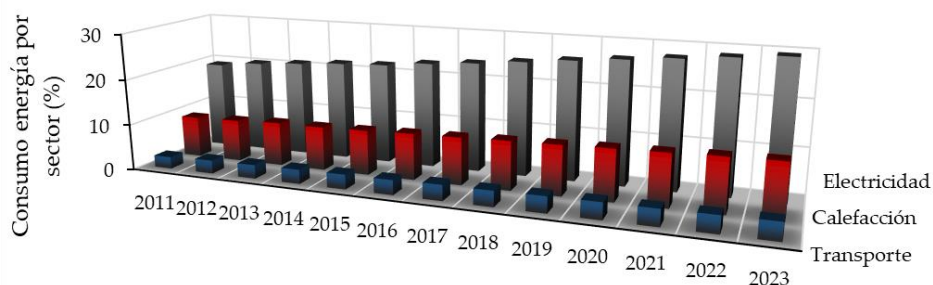


Figura 5. Evolución del consumo energético mundial por sectores, entre 2011 y 2023.

1.2. Panorama energético mundial por países.

Dentro del panorama energético mundial por países, Brasil presenta la combinación energética más verde, y China lidera el crecimiento absoluto.

De los mayores consumidores de energía del mundo, Brasil cuenta con el mayor porcentaje de energías renovables: previéndose que casi un 45% del consumo final total de energía en 2023, será abastecido por energía renovable. El consumo de bioenergía en el transporte y la industria es significativo, y la energía hidroeléctrica domina el sector eléctrico. Mientras tanto, debido a las políticas para descarbonizar todos los sectores y reducir la contaminación dañina del aire local, China lidera el crecimiento global en términos absolutos durante el período del pronóstico, superando a la Unión Europea para convertirse en el mayor consumidor de energía renovable.

En el marco europeo, el mayor uso de las energías renovables se ve impulsado por los objetivos vinculantes de energía renovable para el horizonte 2020 y 2030, así como por la implementación de políticas para la energía verde y la mejora de la eficiencia energética por países, **Figura 6**.

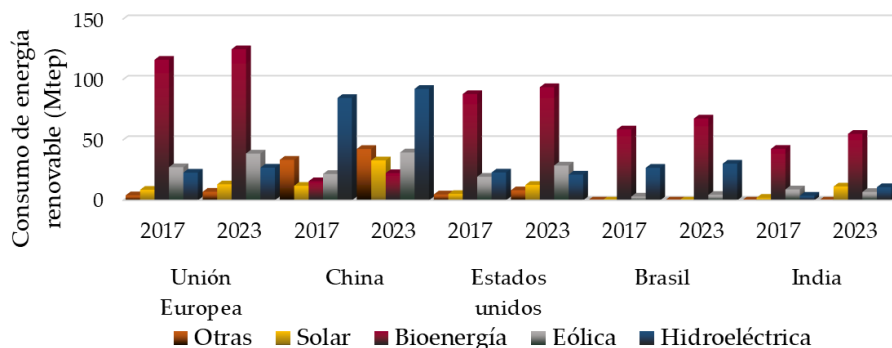


Figura 6. Evolución del consumo energético mundial de energía renovable por países, entre 2017 y 2023.

Para cumplir con las exigencias propuestas por el horizonte 2020 y el posterior horizonte 2030, además de otros objetivos de sostenibilidad, debe acelerarse el desarrollo de energías renovables en los sectores del calor, la electricidad y el transporte, dentro de la Unión Europea. En caso de que el progreso continúe al ritmo actualmente previsto, la proporción estimada de energías renovables en el consumo final de energía sería de aproximadamente un 18% para 2040, muy por debajo del índice de referencia propuesto por la AIE, para el escenario del desarrollo sostenible situado en un 28% del consumo final de energía [4].

Estos antecedentes sobre los marcos de sostenibilidad energética tan robustos, son la clave para el crecimiento futuro de la bioenergía, para satisfacer el crecimiento de la demanda energética mundial. Estas características, asociadas a que la bioenergía reduce las emisiones de gases de efecto invernadero durante el ciclo de vida y evita con ello impactos sociales, ambientales y económicos, hacen que se proponga como pieza clave para conseguir una descarbonización del sistema energético actual.

Además de lo citado con anterioridad, el uso de la biomasa como recurso energético, en lugar de los combustibles fósiles comúnmente utilizados, supongo una serie de ventajas medioambientales de primer orden, como, por ejemplo, que se consigue una disminución de las emisiones de azufre, dado que la mayoría de las materias primas empleadas están libres de azufre. Se llegaría a la reducción de emisiones de contaminantes tipo CO, Hidrocarburos, NO_x y SO_x.

Se llegaría a lo que se conoce como el ciclo neutro de CO₂, sin contribuciones al efecto invernadero, ya que las emisiones de CO₂ que tienen lugar, son las que proceden de las plantas que han captado en el ciclo de la fotosíntesis, y no derivadas de algún material que se ha extraído del interior de la Tierra.

Además, se podría aumentar el aprovechamiento de residuos agrícolas, que actualmente se combustionan en el terreno de cultivo, logrando una valorización de este tipo de residuos, aportándole un valor añadido.

Todas estas ventajas aquí presentadas, convierten a la biomasa en una de las fuentes potencialmente aprovechable para la obtención de energía renovable en un futuro próximo.

1.3. Aprovechamiento energético de la biomasa, para la obtención de bioenergía.

Las tecnologías de conversión de bioenergía son aquellas que se utilizan para extraer la energía de la biomasa. Es muy importante elegir el método apropiado para la conversión de la biomasa en energía. En general, las técnicas de conversión de bioenergía se pueden dividir en dos grupos: conversión bioquímica y conversión termoquímica. La conversión bioquímica involucra a los catalizadores biológicos y al organismo biológico para producir la energía de la biomasa, mientras que la conversión termoquímica involucra al calor y al catalizador químico para producir energía a partir de la biomasa. La fermentación es el proceso principal involucrado en el proceso bioquímico, que se usa ampliamente para obtener metanol y biodiesel a partir de la biomasa, mientras que la técnica de conversión termoquímica se puede dividir en combustión, gasificación y pirólisis. Sin embargo, la tecnología de conversión bioquímica es menos costosa y más respetuosa con el medio ambiente que la técnica de conversión termoquímica, pero la tasa de producción y rendimiento de hidrógeno es bastante baja en el método de conversión bioquímica [5]. Debido a esta restricción, la conversión termoquímica es más popular en comparación con la técnica bioquímica.

1.3.1. Combustión.

La combustión es el proceso más antiguo conocido que utiliza la biomasa como material productor de energía. La combustión es un proceso en el que la energía química almacenada en la biomasa se obtiene en forma de calor mediante su combustión directa en presencia de oxígeno y/o aire. La combustión asegura la completa oxidación de la biomasa. La combustión de la biomasa tiene lugar dentro del intervalo de temperatura de 800–1000 °C, recuperando casi toda la energía química disponible en energía térmica sin dejar energía no convertida en el gas de combustión y muy poca energía no convertida en ceniza [6]. Aunque la combustión puede emplearse para cualquier tipo de biomasa, es factible solo si el contenido de humedad en la biomasa es inferior al 50% [7]. En la mayoría de las situaciones, la combustión directa de la biomasa no es muy eficiente.

1.3.2. Gasificación.

La gasificación es un proceso termoquímico en el que los contenidos carbonosos de la biomasa se convierten en combustible gaseoso en presencia de oxígeno, aire, nitrógeno, dióxido de carbono, vapor o alguna mezcla de ellos a temperaturas que oscilan entre 700 °C y 900 °C [8]. A diferencia de la combustión, consiste en la oxidación parcial de la biomasa la que extrae la energía presente en la biomasa y la empaqueta en enlaces químicos en forma de productos gaseosos. En este proceso, la energía química intrínseca del carbono presente en la biomasa se convierte en gases combustibles que pueden usarse de manera más eficiente y fácil que la biomasa sin procesar [9]. El gas producido por la gasificación es generalmente referido como bio-syngas. Este bio-syngas está compuesto principalmente por CO, CO₂, H₂ y N₂. La gasificación es un método muy eficiente para producir H₂ a partir de la biomasa, no solo a escala de laboratorio, sino que, para la producción a gran escala de hidrógeno, también se está utilizando ampliamente la gasificación [10].

1.3.3. Pirólisis.

La pirólisis es uno de los procesos más efectivos y eficientes para obtener energía, además de un residuo sólido en forma de biocarbón altamente valorizable. Además del carbón vegetal, durante la pirólisis también se

producen diferentes biocombustibles y otros productos de valor añadido [11]. La pirólisis es un proceso termoquímico en el que la biomasa se degrada térmicamente en sus constituyentes químicos bajo una atmósfera libre de agentes oxidantes. Además de una mayor eficiencia, la pirólisis también ofrece menos contaminación en comparación con la combustión. Xiao y cols. [12] observó que la mayoría de los componentes oxigenados de la biomasa estaban presentes en el bio-aceite derivado de la pirólisis. El proceso de pirólisis ocurre en un intervalo de temperatura muy amplio, de 400 a 1200 °C, aunque un mayor rendimiento hacia el biocarbón se favorece en general a temperatura baja y tiempos de residencia largos.

De la **Fig. 7** queda claro que la pirólisis es la técnica que proporciona una amplia gama de productos tanto líquidos (bio-aceite), como sólidos (biocarbón) y por último gaseosos con una composición rica en hidrocarburos de cadena corta (bio-syngas). Ningún otro método de conversión produce una variedad tan amplia de productos.

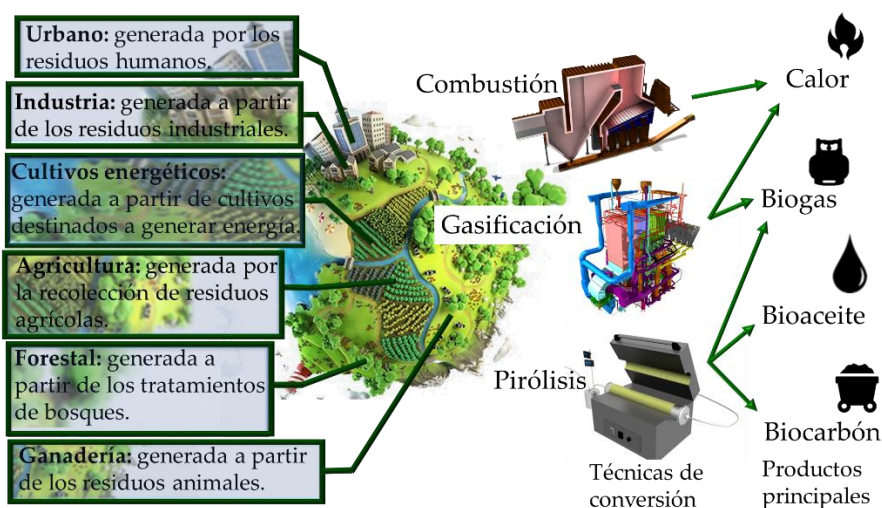


Figura 7. Esquema de la descomposición térmica de biomasa residual.

Aunque la combustión es el método más antiguo desarrollado, la gasificación y la pirólisis están demostrando ser tecnologías más atractivas y universalmente aceptadas, convirtiéndose en las tecnologías futuras, ya que son más eficientes que la combustión.

La gasificación produce aproximadamente un 85% de productos gaseosos, un 10% de carbón sólido y un 5% de líquido. Por otro lado, el producto principal

en pirólisis es líquido (60–75%) seguido de carbón sólido (15–25%) y productos gaseosos (10–20%). Sin embargo, la mayor diferencia entre ambos procesos pasa por el costo de su aplicación, siendo la pirólisis un poco más barata que la gasificación si se aplica a nivel industrial. Anex y cols. [13] comparó la inversión en costo de capital y el valor del producto por galón de gasolina equivalente (GGE). Los autores informaron que el costo de capital para la pirólisis es de \$ 200 millones a \$ 280 millones, mientras que para la gasificación es de \$ 500 millones a \$ 610 millones, siendo el valor del producto de pirólisis de entre \$ 2.00– \$ 3.00/GGE y para la gasificación de \$ 4.50– \$ 5.0/GGE.

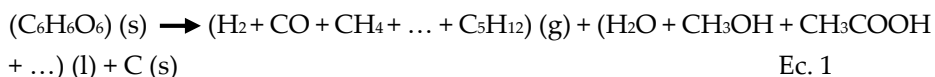
Este mayor costo, sumado a la poca flexibilidad que presenta la gasificación frente al empleo de diferentes tipos de biomasa, y la mayor emisión de gases nocivos frente a la pirólisis hace que ésta sea seleccionada como la tecnología de conversión de biomasa ideal frente a las otras dos, siempre siendo consecuente con las necesidades requeridas en cada caso.

1.3.3.1. Principios de la Pirólisis.

En el proceso pirolítico, la biomasa se descompone térmicamente sin exponerse a una atmósfera oxidante. Este es un proceso extremadamente complejo que involucra una gran diversidad de reacciones diferentes en la zona de reacción [14]. Al calentar, la fracción volátil de la biomasa se escinde y tras la posterior condensación, producen el denominado bioaceite. El empleo de una atmósfera libre de oxígeno nos permite calentar la biomasa a temperaturas superiores de su límite de estabilidad térmica, lo que resulta en la formación de productos más estables y de residuos sólidos. El proceso pirolítico está compuesto de dos etapas diferentes, conocidas como pirólisis primaria y pirólisis secundaria.

Durante la pirólisis primaria, la biomasa se secciona y desvolatiliza en sus principales constituyentes por efecto del calor. En esta etapa es donde se forman los diferentes grupos oxigenados como los grupos carboxilo, carbonilo e hidroxilo. El proceso de desvolatilización se compone de tres procesos secuenciales, en un primer lugar implica un proceso de deshidratación, seguido de uno de descarboxilación y por último se produce la deshidrogenación de la biomasa. Después de la finalización de la pirólisis primaria, comienza el proceso de pirólisis secundaria que en realidad corresponde al proceso

principal de pirólisis en el que tiene lugar el craqueo de compuestos pesados, que transforma la biomasa en carbón o gases como: CH_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Durante esta etapa de craqueo, algunas biomoléculas volatilizadas condensan para la ampliación de la fase acuosa denominada bioaceite. Este craqueo mayoritariamente es un craqueo térmico, con el aumento de la temperatura, aunque también se puede obtener un craqueo catalítico controlando las condiciones de pirólisis [15]. Esta etapa de craqueo puede ser representada de manera general por la siguiente reacción (1) [16]:



En donde en el primer paréntesis del lado del producto se representa el rendimiento de gas con diferentes gases producidos durante el proceso. En el segundo paréntesis se muestra la mezcla de varios tipos de productos líquidos y el último término representa el rendimiento hacia la fracción sólida. Todas estas fracciones pueden ser controladas con las condiciones de trabajo y según sean estas condiciones de trabajo el proceso pirolítico se subagrupa en diferentes tipos de pirólisis.

1.3.3.2. Tipos de pirólisis.

Aunque el proceso pirolítico sea común a un mismo procedimiento de operación, atendiendo a las condiciones de trabajo, la pirólisis puede ser clasificada en seis diferentes tipos, lenta, rápida, flash, intermedia, a vacío e hidropirólisis. Cada clase de pirólisis tiene sus propias ventajas y limitaciones. A continuación, se realiza una breve descripción de sus características principales junto a las condiciones de operación para cada una de ellas. La **Tabla 1** resume los parámetros operativos de todos estos tipos de pirólisis.

Tabla 1. Parámetros operativos de los tipos de pirólisis.

	Lenta	Rápida	Flash	Intermedia	Vacío	Hidro
<i>Temperatura</i> (°C)	550-950	850-1250	900-1200	500-650	300-600	350-600
<i>Rampa de calentamiento</i> (°C/min)	6-60	600-1200	>60000	60-600	6-60	600-18000
<i>Tiempo de residencia</i> (s)	300-550	0,5-10	<1	0,5-20	0,001-1	>15
<i>Presión</i> (MPa)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01-0,02	5-20
<i>Tamaño de partícula</i> (mm)	5-50	<1	<0,5	1,5	-	-

1.3.3.3. Productos de la pirólisis.

La pirólisis es un proceso muy complicado en el que la degradación de los constituyentes de la biomasa a alta temperatura produce diferentes productos en las tres formas de materia: líquido, sólido y gaseoso. Los productos obtenidos después de la pirólisis de la biomasa incluyen el biocarbón, que es un sólido carbonoso, agua, aceite, alquitrán y gases como hidrógeno, metano, dióxido de carbono y monóxido de carbono [17].

La cantidad y las propiedades de estos productos en diferentes fases dependen de las condiciones de pirólisis y las características de la biomasa de partida. No solo el biocombustible producido por la pirólisis de la biomasa, sino los productos de pirólisis tienen diferentes aplicaciones en diferentes campos, lo que hace que la conversión de la biomasa en biocombustible sea una opción económicamente más viable.

El principal producto de la pirólisis de biomasa es el bio-aceite, consistente en una mezcla altamente compleja de muchos hidrocarburos oxigenados. El bioaceite obtenido de la pirólisis generalmente es de color marrón oscuro, y las características como la viscosidad, densidad, apariencia y miscibilidad son fácilmente controlables por las condiciones de pirólisis y el tipo de biomasa de partida [18]. Entre las muchas ventajas del bioaceite sobre el combustible fósil, la más importante es la capacidad de renovación y la baja emisión de NO_x y SO_x. Por otro lado, el alto contenido de agua, la alta viscosidad, las

características de ignición deficientes y la corrosión son las pocas propiedades no deseadas del bioaceite que requieren la limpieza antes de usarlo como combustible [19].

De manera similar, se ha encontrado que el biogás, que es un producto secundario de la pirólisis, es útil en la industria energética y calorífica. Este biogás consiste en CO , CO_2 , H_2 mayoritariamente y pequeñas concentraciones de otros gases, tiene un gran potencial para ser usado como combustible, debido a que presenta un bajo contenido en azufre y presenta una emisión de monóxido de carbono muy baja [20].

El residuo sólido (biocarbón) formado como resultado de la pirólisis es un compuesto carbonoso que se utiliza principalmente como combustible, adsorbente y tratamiento del suelo. Presenta una estructura porosa sólida que se forma cuando el hidrógeno y el oxígeno inicialmente presentes en la biomasa se volatilizan bajo el efecto de la alta temperatura. Además, tiene un alto potencial en el tratamiento del suelo, la mejora del agua subterránea, el secuestro de carbono y la reducción de la contaminación del agua por absorción [21].

De manera ideal este biocarbón podría ser empleado como soporte de catalizadores heterogéneos en reacciones derivadas del proceso pirólítico para la producción o refinado de los bioaceites y la mejora del rendimiento energético del proceso, cerrando de esta manera el ciclo energético, **figura 8**.

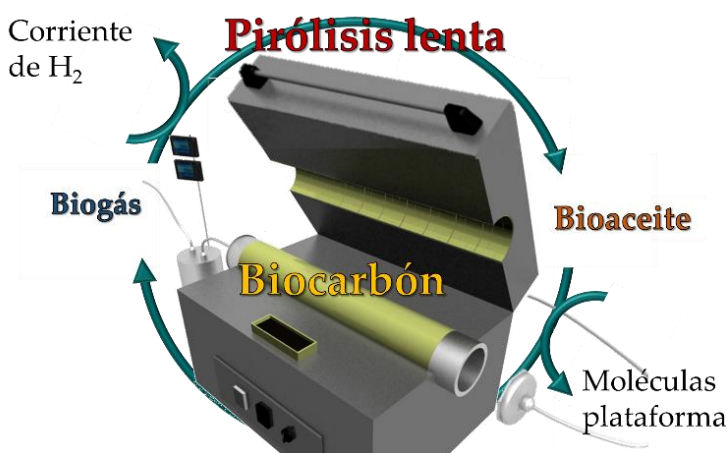


Figura 8. Cierre del ciclo energético del proceso de pirólisis, para reacciones de producción de hidrógeno y refinado de bioaceites.

1.3.3.4. Biocarbón y sus aplicaciones.

El biocarbón (también llamado carbón vegetal) es el principal producto sólido, que contiene sólidos orgánicos no convertidos y residuos carbonosos producidos por la descomposición parcial o completa de los componentes de la biomasa, así como una fracción mineral. Las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los biocarbones dependen del tipo de biomasa utilizada y de las condiciones de operación de la pirólisis. La pirólisis lenta con rendimientos típicos hacia las fracciones de: bioaceite 30% en peso, biocarbón 35% en peso y biogás 35% en peso) a temperaturas que varían de 300 a 800 °C favorece la producción de biocarbón al reducir los rendimientos de bio-aceite. Demirbas [22] resumió la composición elemental obteniendo valores de contenido de carbono de entre 53% a 96%, HHV (20–36 MJ/kg) y rendimientos hacia el carbón de entre el 30–90% en peso, de biocarbones de pirólisis de varias materias primas de biomasa, y pirólisis a diferentes velocidades y temperaturas de calentamiento. El alto valor de HHV hace de los biocarbones unos materiales atractivos en algunas aplicaciones de combustible como sustitutos del carbón mineral.

La estructura microscópica de la superficie de los biocarbones formados durante la pirólisis dota de su potencial para la filtración y adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos [23], especialmente después de que los biocarbones se activen física o químicamente.

J. Manyà [24] ha proporcionado más detalles sobre las condiciones de activación (atmósfera de reacción, temperatura y tiempo de retención) y las características (área de superficie BET, volumen de microporos y relación de volumen de microporos a volumen de poro total) de diferentes biocarbones activados a partir de sarmiento de vid.

Los biocarbones contienen una variedad de nutrientes para las plantas, lo que los hace valiosos como enmiendas del suelo [25] y también pueden contribuir al secuestro de carbono para mitigar el carbono atmosférico [26].

Está siendo recientemente objeto de estudio dada su versatilidad y propiedades, la utilización de biocarbones como catalizadores, o como soportes catalíticos para reacciones de interés industrial [27].

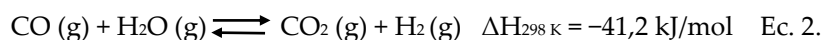
En general, los materiales basados en biocarbón muestran propiedades interesantes que permiten su uso como catalizadores heterogéneos, en

particular, se han descrito como óptimos para reacciones relevantes en la valorización de la biomasa [28]. Además de los costes reducidos, la estabilidad, la reutilización y la facilidad de regeneración [29], las propiedades de la superficie y la textura se pueden adaptar, aportando una gran versatilidad a este tipo de materiales. El uso de metales nobles soportados sobre biocarbones activados como catalizadores heterogéneos (Pd [30], Pt [31], Ru [32] y Au [33]) ha sido ampliamente reportado anteriormente. Aunque los metales nobles son generalmente más caros que los metales no preciosos, su uso a bajas cargas se realiza a menudo, por ejemplo, en procesos de refinación de petróleo, como el hidrocrackeo, el reformado catalítico o la isomerización y en la producción de productos químicos a granel. El rendimiento catalítico superior de los metales nobles y las tecnologías disponibles para el reciclaje de catalizadores usados justifican su aplicación en diferentes procesos catalíticos industriales a pesar de los costos más altos en comparación con los metales no preciosos.

Esto aporta una atractiva aplicabilidad de estos materiales en el campo de la catálisis medioambiental, como por ejemplo en reacciones de producción y limpieza de corrientes de hidrógeno, como por ejemplo la corriente de biogás producida durante la pirólisis de biomasa.

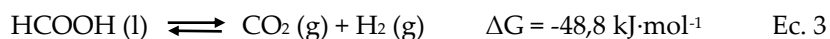
Como se mostró con anterioridad la composición gaseosa de este biogás es rica en hidrógeno, además de CO, CO₂ e hidrocarburos de cadena corta.

Como modelo de limpieza de estas corrientes de hidrógeno producidas durante la pirólisis de biomasa, se propone la reacción de desplazamiento de Gas de Agua (WGS), en donde un mol de CO reacciona con un mol de agua, para incrementar el contenido de hidrógeno de la corriente y eliminar de esta manera, compuestos venenos de la corriente de hidrógeno (CO), Ec. 2.



En paralelo y dado que, uno de los problemas más importantes del empleo de hidrógeno como vector energético es su almacenamiento y transporte seguro y fiable, ha sido extensamente propuesto el uso de ácido fórmico como almacenamiento seguro de hidrógeno a temperatura ambiente.

Así el ácido fórmico se puede deshidrogenar de manera selectiva, según la siguiente reacción, ecuación 3.



Conseguir sintetizar catalizadores heterogéneos altamente activos y selectivos para esta reacción, sigue siendo un reto a día de hoy. Catalizadores basados en metales nobles soportados sobre carbón, se han mostrado activos en esta reacción, por lo que la síntesis de catalizador basados en metales nobles, depositados sobre biocarbones procedentes de la pirólisis de biomasa residual, puede cobrar un cierto sentido.

Por otro lado, es conocido que, debido a su composición, el bioaceite no es apto para su uso en motores de combustión, lo que hace necesario un refino de dicho bioaceite [34]. La composición química del bioaceite depende de la biomasa a tratar, pero de manera general su composición está basada en compuestos oxigenados que no son estables a temperatura ambiente, lo que requiere una etapa de refino posterior. En la **tabla 2**, se muestra el contenido relativo de los principales componentes orgánicos del bioaceite de biomasa lignocelulósica.

Tabla 2. Contenido relativo de los principales componentes orgánicos del bioaceite de biomasa lignocelulósica

<i>Componente</i>	Contenido relativo (%)
<i>4-etil fenol</i>	40-100
<i>Furfural</i>	9,06
<i>Vanilina</i>	6,35
<i>2-furanona</i>	5,7
<i>2-metil fenol</i>	5,04
<i>3,5 dimetil 1,4 hidroxil benzaldehído</i>	4,54
<i>1,2,4- trimetoxil benceno</i>	3,8
<i>2,6-dimetoxi 4 propenil fenol</i>	3,14
<i>1-4(hidroxil 3-metoxi) acetofenona</i>	2,94
<i>2-hidroxil benzaldehído</i>	2,7
<i>Fenol</i>	2,55

Es por esto, y dado que el tercer componente mayoritario del bioaceite de biomasa lignocelulósica es la vainila, que se propone una reacción de hidrotratamiento catalítico del bioaceite, modelizado en la reacción de hidrodeoxigenación de vainila hacia p-creosol, como reacción modelo de refino de bioaceite. De esta manera, parte de los grupos oxigenados inestables de la vainila se eliminarán, confiriendo una mayor estabilidad a este tipo de compuestos.

2. Objetivo principal.

La finalidad principal de la presente tesis doctoral es la de desarrollar un método integral de aprovechamiento de la biomasa residual que permita obtener biocarbones con propiedades óptimas en su uso como catalizadores heterogéneos basados en metales nobles para su aplicación en procesos de especial interés en los campos de generación de energía limpia y sostenibilidad ambiental.

Por especificar un poco más, los objetivos parciales de la tesis doctoral pasan en primera instancia por el desarrollo de catalizadores metálicos soportados sobre biocarbones, para su posterior aplicación a procesos de producción de hidrógeno y de refino de bioaceites. Para avanzar en esta línea, en este proyecto se va a abordar el estudio de la síntesis, caracterización y aplicación de catalizadores basados en metales nobles (Pd, Ru, Pt y Au) soportados en carbón biomásico, con distribuciones de tamaño homogénea y porosidad jerarquizada.

Para ello se seguirán distintas estrategias de preparación: síntesis en una etapa o “one pot”, en donde la preparación de estos materiales se realiza mediante descomposición térmica en atmósfera reductora o inerte y en atmósfera oxidante a alta temperatura, y velocidades de calentamiento moderadas, de un material lignocelulósico (e.g. celulosa, sarmiento de vid) impregnado con los precursores metálicos catalíticos. De esta manera, en una sola etapa térmica, se obtiene un catalizador heterogéneo basado en biocarbón con nanopartículas de metal dispersas en su superficie.

Este método de síntesis presenta una extraordinaria versatilidad, puesto que además de poder utilizar diferentes materias primas de partida, se pueden obtener catalizadores de muy distintas composiciones y contenidos metálicos, así como su estructuración en dispositivos monolíticos. Además de este método de síntesis, se usaron estrategias de síntesis convencionales, como la impregnación húmeda incipiente, para el replicado de los catalizadores o la deposición mediante transferencia coloidal.

Como materias primas, además de celulosa, se van estudiar una biomasa agrícola residual (sarmientos de vid), así como los propios carbones vegetales (biochar) obtenidos mediante la pirólisis lenta de estos residuos agrícolas.

Los catalizadores generados se aplicarán en procesos de producción de hidrógeno (reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) y deshidrogenación de ácido fórmico), y en reacciones test de refinado de bioaceites (Hidrodeoxigenación de vainilina).

El objetivo final de este trabajo multidisciplinar y transversal es, por tanto, conseguir el aprovechamiento integral de la biomasa residual de partida (sarmiento de vid) con objeto de maximizar su valorización energética, reducir la huella de carbono y obtener productos del máximo valor añadido.

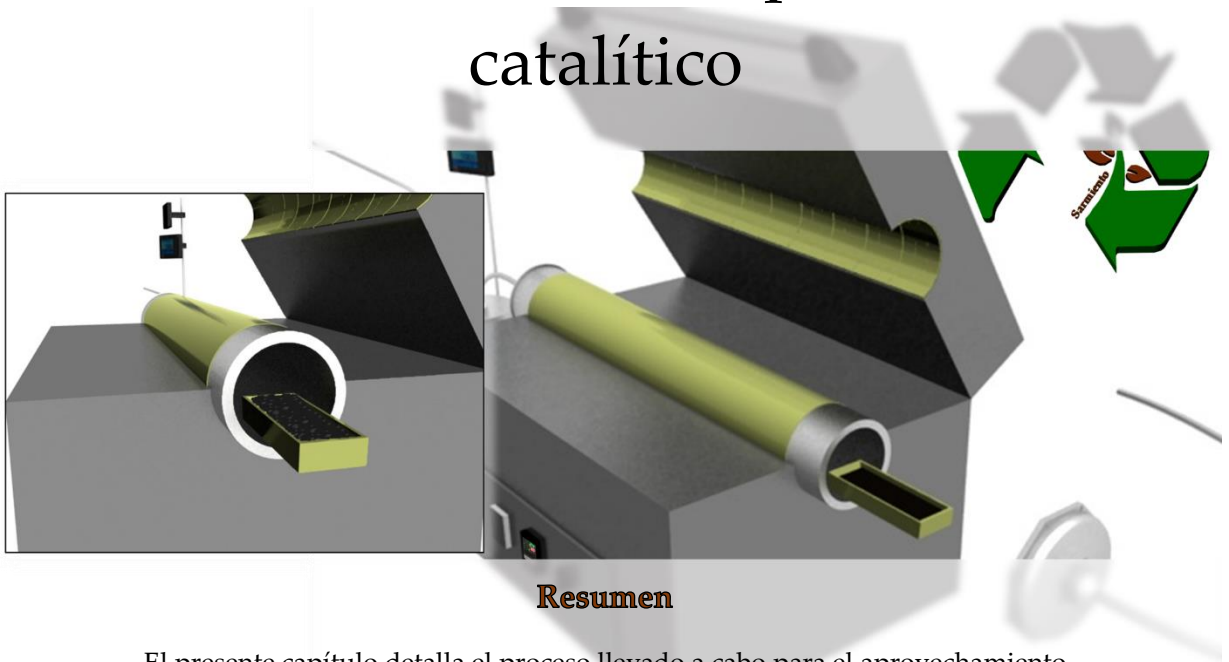
3. Referencias bibliográficas.

- [1]. Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J. *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5588.
- [2]. Alonso, D. M.; Wettstein, S. G.; Dumesic, J. A. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075.
- [3]. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044.
- [4]. International energy agency. <https://www.iea.org/renewables2018/>
- [5]. Das D, Veziroğlu TN. *Intl. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 13.
- [6]. McKendry P. *Bioresour Technol* 83 (2002) 47.
- [7]. Goyal HB, Seal D, Saxena RC. *Renew Sustain Energy Rev* 12 (2008) 504.
- [8]. Neves D, Thunman H, Matos A, Tarelho L, Gómez-Barea A. *Prog Energy Combust Sci* 37(2011) 611.
- [9]. McKendry P. *Bioresour. Technol* 83 (2002) 55.
- [10]. Saxena RC, Seal D, Kumar S, Goyal HB. *Renew Sust a in Energy Rev* 12 (2008) 1909.
- [11]. Mubarak NM, Alicia RF, Abdullah EC, Sahu JN, Haslijaa BA, Tan J. *J Environ Chem Eng* 1 (2013) 486.
- [12]. Xiao R, Chen X, Wang F, Yu G. *Appl Energy* 87(2010) 149.
- [13]. Anex RP, Aden A, Kazi FK, Fortman J, Swanson RM, Wright MM, Satrio Ja, Brown RC, Daugaard DE, Platon A, Kothandaraman G, Hsu DD, Dutta A. *Fuel* 89 (2010) 29.
- [14]. Tripathi M, Sahu J N, Ganesan P, Dey T K. *Fuel* 153 (2015) 257.
- [15]. Conesa J, Marcilla A, Moral R, Moreno-Caselles J, Perez-Espinosa A. *Thermochim Acta* 313 (1998) 63.
- [16]. Overend RP. *Combustion* (1999) 94.
- [17]. Vardon DR, Sharma BK, Blazina GV, Rajagopalan K, Strathmann TJ. *Bioresour. Technol* 109 (2012) 178.
- [18]. Hornung A, Apfelbacher A, Sagi S. Intermediate pyrolysis: a sustainable biomass-to-energy concept – biothermal valorisation of biomass (BtVB) process,” 70 (2011) 664.

- [19]. Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils s state of the art for the end users (1999) 914.
- [20]. Imam T, Capareda S. J. Anal. Appl. Pyrolysis 93 (2012) 170.
- [21]. Mullen Ca, Boateng Aa, Goldberg NM, Lima IM, Laird Da, Hicks KB. Biomass Bioenergy 34 (2010) 67.
- [22]. Demirbas A. J Anal Appl Pyrol 72 (2004) 215.
- [23]. Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, et al. Chemosphere 99 (2014) 19.
- [24]. Manya J J. Environ Sci Technol 46 (2012) 7939.
- [25]. Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Ziolkowski A, Nelson PF. J Environ Manag 92 (2011) 223.
- [26]. Lee Y, Park J, Ryu C, Gang KS, Yang W, Park YK, et al. Bioresour Technol 148 (2013) 196.
- [27]. Liu W. J., Jiang H. and Yu H. Q. Chem. Rev. 115 (2015) 12251.
- [28]. Wei Q., Fan H., Qin F., Ma Q., Shen W. Carbon 133 (2018) 6.
- [29]. Weber K., Quicker P., Fuel 217 (2018) 240-261.
- [30]. Zhu Z., Tan H., Wang J., Yu S., Zhou K., Green Chem. 16 (2014) 2636.
- [31]. Lee H., Kim H., Yu M. J., Ko C. H., Jeon J. K., Jae J., Park S. H., Jung S. C. and Park Y. K. Sci. Rep. 6, 28765.
- [32]. Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I. T., Pollock R. A., Ross Z., Wheeler M. C., Meulenberg R. W., Austin R. N., Frederick B. G., Appl. Catal. A: General 477 (2014) 64.
- [33]. Santos J.L., Alda-Onggar M. , Fedorov V. , Peurla M. , Eränen K. , Mäki-Arvela P. , Centeno M.Á. and Murzin D. Yu.. Appl. Catal. A, General 561 (2018) 137.
- [34]. Zhang, Q., Chang J., Wang T., and Xu Y. Energy Conversion y Management 48 (2007) 87.

Capítulo II

Obtención y optimización del carbón como soporte catalítico



Resumen

El presente capítulo detalla el proceso llevado a cabo para el aprovechamiento de biomasa residual y en concreto de sarmiento de vid. En la actualidad este tipo de residuos, son combustiónados para producir energía, con el correspondiente daño medioambiental y los bajos rendimientos energéticos que eso supone. En este capítulo se propone un procedimiento experimental para el aprovechamiento de sarmiento de vid como residuo lignocelulósico para la obtención de un carbón vegetal optimizable para su uso en aplicaciones de catálisis medioambiental. A lo largo del mismo se mostrará el proceso completo; como es pretratada la biomasa residual de partida, el proceso termoquímico seleccionado para la obtención del material carbonoso, y los distintos pretratamientos realizados para modificar y optimizar las propiedades fisicoquímicas finales del carbón.

1. Introducción.

Las reservas de combustibles fósiles limitadas a corto plazo y los problemas ambientales asociados a su uso, llevan a la búsqueda activa de energías alternativas de carácter renovable, tales como la energía solar, la energía eólica o la energía derivada de la biomasa.

Al comenzar con estas páginas, y aunque la biomasa sea el combustible más antiguo que se conoce, quizás lo primero que nos cuestionemos sea: ¿Qué se entiende por el concepto de biomasa? Y es que, éste es un concepto abstracto a la par que amplio. En un aspecto general, la biomasa es toda materia orgánica susceptible de aprovechamiento energético.

La Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), utiliza la definición de la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para catalogar la “biomasa” como: “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”.

Entre estos últimos estarían el carbón, el petróleo y el gas, cuya formación y composición hace miles de años no es comparable con lo que llamamos “el balance neutro de la biomasa” en las emisiones de dióxido de carbono (CO₂). La combustión de biomasa no contribuye al aumento del efecto invernadero porque el carbono que se libera forma parte de la atmósfera actual (es el que absorben y liberan continuamente las plantas durante su crecimiento) y no del subsuelo, precisamente como el gas o el petróleo. Sin embargo, la combustión tradicional de biomasa se está abandonando gradualmente debido a su baja eficiencia energética.

Existen numerosas clasificaciones de biomasa, pero las más aceptadas, y fundamentadas en su composición, origen, y estado, son las que se reflejan en la **Figura 1**:



Figura 1. Tipos de biomasa según su clasificación.

Según su origen, la biomasa se puede clasificar en biomasa de origen natural, biomasa residual y cultivos energéticos.

La biomasa de origen natural se produce de forma espontánea en la naturaleza, en ecosistemas que no hayan sufrido intervención humana. Su explotación, no es rentable por razones económicas.

Por otro lado, nos referimos a biomasa de origen residual cuando procede de los residuos generados por el desarrollo de diferentes actividades humanas y los vertidos denominados biodegradables. Se clasifican a su vez en secos y húmedos, o en sólidos y líquidos.

En cuanto a su composición quizás el tipo de biomasa extensamente más empleada es la biomasa lignocelulósica, derivada de la poda de cultivos la cual supone un porcentaje elevado de la biomasa residual total.

La biomasa lignocelulósica se puede definir como una mezcla heterogénea de polímeros mezclados con una pequeña porción de materia mineral inerte. La fracción orgánica consiste en polímeros que contienen tres macromoléculas principales: celulosa, hemicelulosa y lignina, **Fig. 2**.

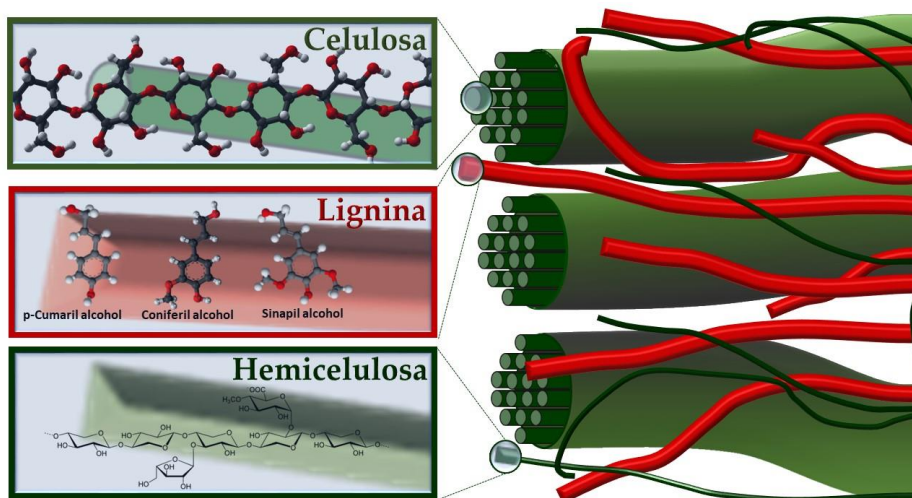


Figura 2. Estructura biomasa lignocelulósica.

El componente principal final de la biomasa lignocelulósica es la celulosa, la cual comprende entre el 40 y el 50% de la misma, [1] y es un homopolímero lineal, en su mayoría cristalino, que consiste en unidades de β -D-glucopiranosas unidas a través de enlaces β -glicosídicos [2] que se pueden despolimerizar en monómeros de glucosa. Los polímeros de celulosa forman las fibras dentro de la biomasa encargadas de dar la estructura a las paredes celulares.

La hemicelulosa constituye entre el 15–30% de la biomasa lignocelulósica [3] y a diferencia de la celulosa, la hemicelulosa es una estructura polimérica amorfa con un bajo grado de polimerización (≈ 200) y ramificada. Como tal, la hemicelulosa es más fácil de hidrolizar que la celulosa, lo que permite que la hemicelulosa se elimine en condiciones de reacción más suaves. Además, la estructura de la hemicelulosa varía según la fuente de la lignocelulosa y consiste principalmente en azúcares con 5 y 6 carbonos por unidad, principalmente pentosas, hexosas y ácidos urónicos [4]. Las pentosas (xilosa y arabinosa) y las hexosas (glucosa, galactosa, manosa, ramnosa y fucosa) son azúcares que pueden valorizarse hacia biocombustibles y productos químicos renovables.

La lignina, como la hemicelulosa, es un polímero amorfo que varía en estructura dependiendo de la fuente de la biomasa [2]. La lignina constituye el 15-30% del peso de la biomasa, es rica en funcionalidad aromática compuesta por una variedad de constituyentes aromáticos como los alcoholes de sinapilo,

coniferilo y p-cumarilo, unidos por enlaces β -éter [5]. La lignina y la hemicelulosa son responsables de mantener las fibras de celulosa unidas. La lignina contiene aproximadamente el 40% de la energía posible de la biomasa debido a su alto contenido de carbono.

La materia mineral depende del tipo de biomasa, comprende entre el 2 y el 25% del peso sólido total y comúnmente consiste en minerales alcalinos y alcalinotérreos como el Na, K, Ca, Mg, y óxidos o sales similares como cloruros, carbonatos, fosfatos y sulfatos de Mn, Co, Zn [6]. Estos minerales desempeñan un papel importante en la descomposición térmica de la biomasa, actuando como catalizadores de algunas reacciones, como la deshidratación de la biomasa y el craqueo catalítico de los compuestos volátiles.

Usando procesos químicos, térmicos y microbiológicos, cada fracción lignocelulósica se puede eliminar de la estructura y aislar para su procesamiento por separado. Alternativamente, y cuando la simplicidad del proceso es más importante que la selectividad a las moléculas objetivo, toda la estructura puede convertirse utilizando procesos como gasificación o pirólisis.

Tras todo lo detallado con anterioridad y conociendo que la biomasa está considerada como uno de los recursos renovables más versátiles en la actualidad, debido a que tanto el tipo como su composición química hace variar las propiedades energéticas más importantes, la elección de la biomasa a pretratar no parece un paso sencillo para tomar.

La biomasa lignocelulósica es la fuente más abundante de biomasa residual a nivel mundial, y en concreto los residuos de la poda de cultivos constituyen una gran fuente de material precursor de biomasa.

Más específicamente tan solo en 2016 se cultivaron casi un millón de hectáreas para el cultivo de vid en España [7], lo que, suponiendo un rendimiento de desecho de 1,9 toneladas por hectárea en base seca, en España se recogieron sólo en este año alrededor de $1,9 \cdot 10^6$ toneladas de residuos de sarmiento de vid [8,9]. Es por esto por lo que, a nivel tanto nacional como por supuesto europeo, sigue siendo una apuesta segura.

En vista de estos antecedentes, cabría esperar una elevada tasa de valorización de la biomasa procedente de la poda del sarmiento de vid. Sin embargo, su baja densidad y el alto coste asociado a su transporte, hace que la valorización de sarmientos de vid, siga siendo a día de hoy una tarea complicada y éstos se

terminen combustionando al aire libre, con la correspondiente producción de gases de efecto invernadero que son emitidos a la atmósfera.

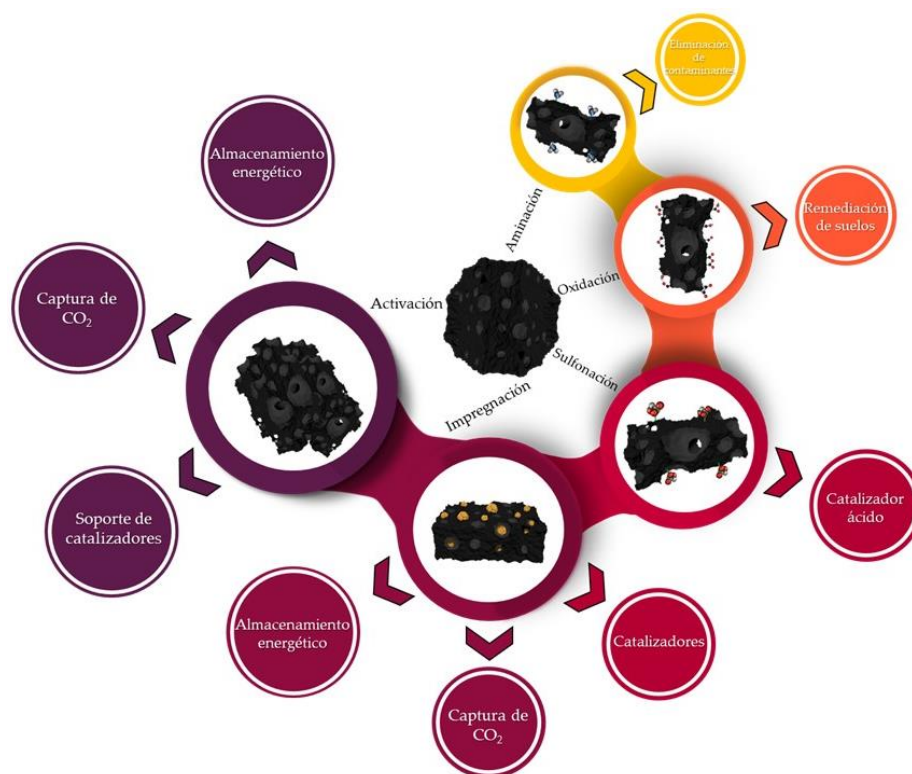
Por el contrario, las principales tecnologías de conversión/valorización de biomasa que actualmente se podrían implementar incluyen la fermentación para producir bioetanol, la transesterificación de aceite o grasa vegetal con alcoholes para producir biodiesel, la gasificación para producir gas de síntesis, y la pirólisis para producir biocarbones, bioaceites y biogás.

Como un camino en busca de aplicaciones potenciales de estos residuos que aporten un valor añadido al mismo, se ha demostrado que el sarmiento de vid es un potencial precursor para la generación de biocarbones mediante la pirólisis lenta [10-13].

Se conoce como biocarbón al residuo sólido de carbón obtenido de la pirólisis de biomasa en atmósferas libres de agentes oxidantes [14].

El biocarbón, en comparación con otros materiales de carbón convencionales, como los carbones activos, el coque, o el negro de carbón, tiene varias ventajas tanto energéticas como económicas. En primer lugar, su materia prima es renovable y su proceso de preparación es simple y económico. El biocarbón se obtiene como producto principal de la carbonización de la biomasa o como un subproducto de la gasificación de la biomasa y la pirólisis rápida. Su producción es totalmente escalable, desde el nivel laboratorio hasta escala industrial [15]. En un proceso estándar, se pueden producir de una sola vez aproximadamente 700 kg de biocarbón al pirolizar 2000 kg de biomasa residual, lo que supone un rendimiento del proceso de entre un 30 y un 40 %, [16], por lo que su campo de aplicabilidad se ve incrementado.

En el **Esquema 1** se muestran varios materiales funcionales sintetizados a través de la funcionalización del biocarbón como material plataforma.



Esquema 1. Biocarbón como material plataforma para la síntesis de materiales funcionalizados con aplicaciones potenciales.

Por otra parte, las propiedades fisicoquímicas del biocarbón se pueden adaptar fácilmente de acuerdo con su aplicación específica. Una serie de estrategias permite modificar y funcionalizar el biocarbón dotándolo de un gran potencial para ser utilizado en el campo de la catálisis y el medioambiente, particularmente en catálisis heterogénea [17], almacenamiento de energía, [18] eliminación de contaminantes [19] y control de la contaminación mediante la captura selectiva de CO₂ [20].

Aunque existen diversidad de publicaciones para el empleo de biocarbones como material plataforma en el campo de la energía y el medioambiente, dado sus propiedades y características fisicoquímicas, se encuentra en especial auge su uso dentro del campo de la catálisis heterogénea, tanto como catalizadores, como soportes catalíticos [21,22].

Este tipo de materiales presenta una química superficial y propiedades texturales relativamente pobres, pero esto no supone un problema dada la facilidad para modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos o

químicos. Las estrategias de modificación de los biocarbones incluyen la selección de la materia prima adecuada, el control de las condiciones de síntesis, la activación física o química [23,24], la funcionalización de la superficie [25,26] y la formación de compuestos con otros materiales [27], entre otras.

Otra ventaja de este tipo de materiales, frente a otros sólidos utilizados como catalizadores o soportes catalíticos, es su contenido en especies minerales de N, P, S, Ca, Mg y K [28], que pueden actuar como fase activa o promotora en el diseño de catalizadores, reduciendo su costo de producción.

2. Pirólisis de biomasa residual.

En la transformación termoquímica de la biomasa residual, la pirólisis se postula como el tratamiento termoquímico más acorde para convertir biomasa residual en energía y productos químicos con un valor añadido.

A efectos de conocer y poder modificar las propiedades fisicoquímicas del carbón generado durante la pirólisis, se estudió la influencia de los parámetros principales del proceso termoquímico: Temperatura máxima (T_{MAX}), Velocidad de calentamiento (R_c), Tiempo de residencia (T_R) y Atmósfera de reacción (A_R).

La necesidad de obtener materiales lo mas reproducibles posibles, para minimizar el error cometido en la toma de conclusiones, además de la necesidad de tener un elevado suministro de biomasa para el estudio de todos los parámetros, nos llevó a decidir usar como material a pirolizar celulosa microcristalina comercial (Alfa Aesar, CAS: 9004-34-6), como modelo de la biomasa residual propuesta en este trabajo (sarmiento de vid).

Se eligió celulosa microcristalina comercial como precursor de carbono orgánico modelo de la biomasa lignocelulósica de la que deriva el sarmiento de vid, dado que su composición química está compuesta mayoritariamente por celulosa (25-50% en peso). Es por esta razón por la que la celulosa microcristalina fue usada durante todo el desarrollo de la tesis doctoral, como modelo de biomasa residual lignocelulósica.

Todos los carbones obtenidos bajo este procedimiento experimental y a modo de facilitar la lectura, se denominaron en función del parámetro que se estudia en cada caso, precedido de C_{cel} , haciendo referencia al carbón obtenido por la pirólisis de celulosa microcristalina; así, para el estudio de la temperatura, se

denominaron como C_{cel} 500, C_{cel} 700 y C_{cel} 900 °C seguido de la atmósfera de pirólisis, en este caso N_2/H_2 . Para la evaluación del tiempo de retención, de la misma manera los sólidos se nombraron citando el tiempo de residencia (1 min, 2 h...).

Por último y siempre que no se detalle alguno de los parámetros de pirólisis, se asumirán parámetros establecidos como “estándar”; temperatura de 700 °C, velocidad de calentamiento de 10°C/min, tiempo de retención 2 h. y atmósfera reductora (N_2/H_2 , 200 mL/min de flujo total).

2.1. Influencia de las condiciones de pirólisis.

Las condiciones del tratamiento juegan un papel fundamental en la optimización del rendimiento de los productos finales durante la pirólisis. En la pirólisis de biomasa residual, los parámetros clave del proceso pueden influir en la distribución de la fracción líquida, gaseosa y sólida. Esos parámetros se pueden resumir en la temperatura de pirólisis, la naturaleza del gas de fluidización, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia. Las discusiones en profundidad de los parámetros operativos se detallan en las siguientes subsecciones.

2.1.1. Evaluación de la influencia de la temperatura de pirólisis.

Quizás la temperatura sea el parámetro de la pirólisis más crítico para el rendimiento hacia los distintos productos [29,30] y su proceso en función de la temperatura se encuentra dividido en cuatro etapas.

La primera etapa, comprendida entre temperatura ambiente y 120 °C, corresponde al proceso de deshidratación de la biomasa. Posteriormente entre 120 y 300 °C, es un intervalo de temperatura donde la reacción de deshidratación continúa liberando pequeñas cantidades de gases ligeros, como CO, CO₂ o vapor de agua, procedentes de los grupos alcoholes R-OH pertenecientes a la hemicelulosa y la lignina [31,32]. En el caso particular de la celulosa, ha sido extensamente estudiado [33,34] que entre 200-350 °C, las reacciones de despolimerización dan lugar a oligómeros y azúcares anhidros (levoglucosano, celobiosa, glucosa, etc.), conocidos por muchos investigadores como "celulosa activa" o simplemente "compuesto líquido intermediario" [35].

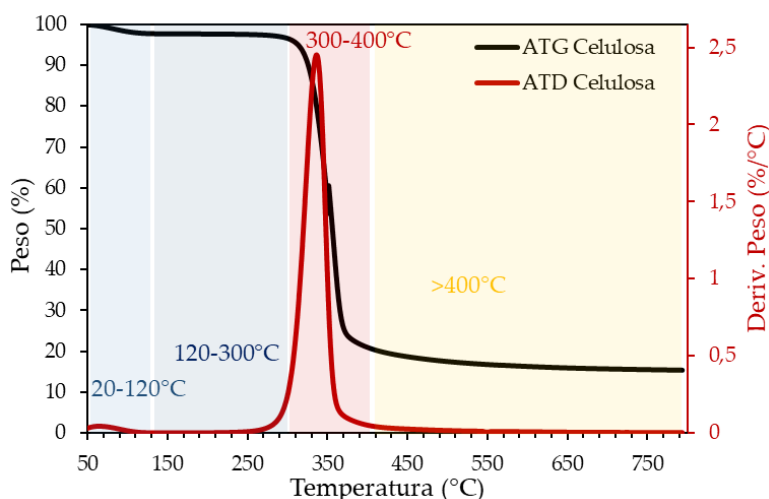


Figura 3. Análisis termogravimétrico de celulosa microcristalina en N₂ a 10°C/min con un flujo de 10 mL/min.

Como se muestra en la **figura 3**, la mayor pérdida de peso durante el proceso de pirólisis de la celulosa se produce entre 300 y 400 °C (aproximadamente el 80%), correspondiente a la tasa máxima de compuestos volátiles liberados. En esta etapa, la fragmentación aleatoria de la celulosa, hemicelulosa y enlaces glicosídicos genera compuestos volátiles con un alto contenido de oxígeno, dejando un residuo carbonoso [36,37]. A temperaturas superiores a 400 °C, se liberan CO y CO₂ mediante reacciones de despolimerización de la matriz carbonosa aromática rica en lignina.

Teniendo en cuenta estos intervalos de descomposición, la evaluación del efecto de temperatura se realizará a temperaturas superiores a 400 °C, asegurando de esta manera la total descomposición de la materia biomásica en todos los casos.

Muchos han sido los estudios previos [38] sobre la estructura del carbón obtenido a partir de celulosa microcristalina en función de la temperatura. Así, con el aumento de la temperatura existen cuatro categorías distintas para la generación de carbones: se habla de materia vegetal cuando la temperatura de pirólisis es inferior a 200 °C donde aún no se han realizado modificaciones en la estructura biomásica; de 200 °C a 300 °C se habla de carbones de transición, en donde las reacciones de deshidratación son mayoritarias en conjunto con la pérdida de materia volátil causada por la despolimerización de los biopolímeros vegetales; a temperaturas entre 300 y 600 °C se habla de carbones

amorfos con un predominio de pequeñas unidades aromáticas dispuestas en orden aleatorio y en donde la estructura de biomasa original queda casi totalmente despolimerizada; entre 600 y 700 °C se habla de carbón compuesto, en donde la carbonización de biomasa es el proceso dominante, y por último a temperaturas superiores a 700 °C, se denomina carbón turbostrático en donde el proceso de carbonización aporta una estructura carbonácea más organizada con un mayor tamaño de láminas de grafeno [39].

Atendiendo a esta clasificación y para evaluar el efecto de la temperatura se eligieron temperaturas de pirólisis para la obtención de un carbón amorfo (500 °C), un carbón compuesto (700 °C) y un carbón turbostrático (900 °C). El proceso de pirólisis se realizó en las condiciones denominadas “estándar”.

El aumento de la temperatura en la pirólisis afecta el rendimiento hacia carbón de manera negativa, ya que ha sido demostrado previamente que un aumento de la temperatura permite el craqueo térmico de los materiales de hidrocarburos pesados, lo que lleva al aumento de la fracción líquida y gaseosa en detrimento del rendimiento hacia la fase sólida [40], **tabla 1**.

Tabla 1. Análisis Próximo y Elemental para la evaluación temperatura.

<i>Análisis Próximo (%p/p base seca)</i>	<i>C_{cel} 500°C N₂/H₂</i>	<i>C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	<i>C_{cel} 900°C N₂/H₂</i>
% Humedad	3,6	2,8	1,9
% Volátiles	3,7	3,1	2,4
% Carbono fijo^a	95,8	96,8	97,5
% Cenizas	0,5	0,1	0,1
Análisis Elemental (% p/p)			
C	88,7	94,8	98,2
H	2,8	2,6	0,8
N	0,1	0,1	0,1
O^a	8,4	2,5	0,9
O/C	0,098	0,026	0,01
H/C	0,068	0,027	0,01
Rendimiento hacia carbón	18	16	14

^aCalculado por diferencia

En nuestro caso en particular un aumento en la temperatura de pirólisis de 500 a 900 ° C causó una reducción del 4% en el rendimiento hacia carbón para la celulosa, **tabla 1**. Aunque hay muchas publicaciones disponibles sobre el estudio del efecto de la temperatura en el rendimiento hacia carbón, encontrar la temperatura adecuada es una tarea difícil dado que depende de la naturaleza, la composición y el tipo de biomasa, siendo claro que menores temperaturas de pirólisis aumentan el rendimiento hacia el biocarbón.

Merece la pena destacar que, aunque con el aumento de la temperatura de pirólisis se produzca una disminución del rendimiento hacia la fase sólida, debido a las reacciones secundarias que se dan sobre el carbón en favor de la producción de líquidos y gases, reduciendo el residuo sólido. El carbón obtenido muestra un mayor porcentaje de carbono fijo, con una clara disminución de los compuestos volátiles.

Así y acorde a lo encontrado por McBeath y cols; [41] existe una compensación entre el menor rendimiento hacia carbón y el aumento del contenido de carbono fijo del material obtenido con el aumento de la temperatura de pirólisis, que generalmente se optimiza entre 500 y 700 °C para la mayoría de las materias lignocelulósicas. De la misma manera y como muestra los resultados del análisis elemental, **tabla 1**, cuando se aumenta la temperatura de pirólisis se disminuye la funcionalidad superficial del carbón obtenido, disminuyendo de forma drástica la relación H/C, lo que indica una mayor aromaticidad de los materiales. Los difractogramas de rayos X de los carbones obtenidos se muestran en la **figura 4**.

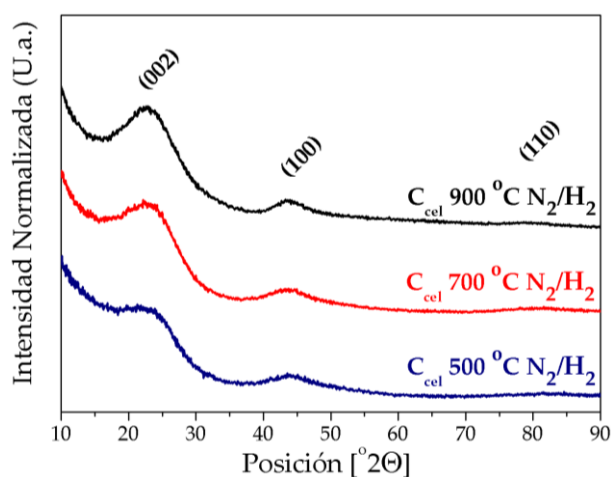


Figura 4. Difractograma de rayos X para el efecto de la temperatura.

De acuerdo a lo mostrado por Shanzhi y cols. [42] sobre la evolución de la estructura para carbones obtenidos por pirólisis de celulosa, con el incremento de la temperatura a valores superiores de 350 °C se hacen visibles tres picos de difracción a $2\theta \approx 25^\circ$, 44° y 80° , correspondientes a la familia de planos (002), (100) y (110) de carbón, respectivamente. En general y de manera resumida, la señal (002) es atribuida al empaquetamiento estructural de las capas aromáticas, mientras que la señal (100) y la difracción asociada al plano (110) surgen de las estructuras aromáticas en el plano.

Basados en la difracción de rayos x, se encontró que el aumento de la temperatura lleva a la formación de carbones más ordenados a corto alcance. Así para un carbón generado a 900 °C, del tipo carbón turbostrático, las láminas de grafeno se ordenan de manera aleatoria generando un mayor orden a corto alcance y en consecuencia un aumento de la intensidad del pico asociado a la familia de planos (002).

Para evaluar el grado de cristalinidad de los sólidos obtenidos, se calculó el parámetro de estructura referido al tamaño de diámetro de cristalito a lo largo de los planos basales, L_a , la altura media de apilamiento, L_c , y el valor de empaquetamiento R, de todos los sólidos, **tabla 2**, de acuerdo a como se explicó en el anexo I. [43].

El valor R empírico, descrito por primera vez por Liu y cols. [44] y revisado posteriormente por Xing y cols. [45] y Qu [46], se define como la relación de la intensidad máxima de la difracción (002) en relación con la línea base del difractograma en el mismo ángulo de difracción. El valor R está directamente relacionado con la concentración de capas de grafeno individuales dentro de un carbón dado. Los valores R más bajos indican concentraciones más altas de capas individuales. Así, idealmente, $R = 1$ indicaría que no hay señal (002) en el diagrama de difracción de rayos X. Dicha muestra contendría solo capas de grafeno individuales y una ausencia de hojas de grafeno apiladas por empaquetamiento π . Liu y cols. han calculado que cuando $R = 2$, aproximadamente un 30% de la muestra de carbón se compone de capas de grafeno individuales, con todos los demás átomos de carbono en cristalitos de al menos dos o tres hojas paralelas [47]. La altura de cristalito (L_c) y la longitud (L_a) se calculan a partir de las ecuaciones de Scherrer [48], ver anexo I. Las magnitudes de estas dimensiones determinan los tamaños de los cristales dentro de una muestra de carbón dada.

Tabla 2. Parámetros de estructura: efecto de la temperatura de pirólisis.

Sólido	L _a (Å)	L _c (Å)	R
C _{cel} 500 °C N ₂ /H ₂	21	13	1,3
C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	22	15	1,7
C _{cel} 900 °C N ₂ /H ₂	24	18	1,9

Como se muestra en la **tabla 2**, el aumento de la temperatura de pirólisis provoca un aumento en los parámetros de estructura, indicando una mayor grafitización del carbón obtenido con el aumento de la temperatura.

La **figura 5** muestra el análisis termogravimétrico de los carbones obtenidos en función de la temperatura de pirólisis.

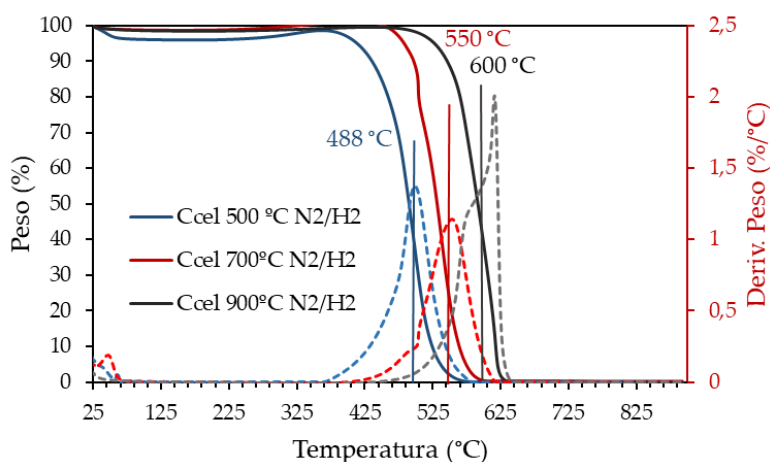


Figura 5. Análisis termogravimétrico ATD-TG en Aire (100 mL/min de flujo) con una rampa de 10 °C/min, para el efecto evaluación temperatura.

Acorde a los resultados anteriores, y en buena concordancia con lo encontrado en la literatura sobre la estabilidad térmica de los diferentes carbones con el aumento de la temperatura, se encontró una mayor estabilidad para los carbones obtenidos a mayor temperatura. Así la obtención de carbones turbostráticos proporcionaron una estabilidad térmica de 50 °C superior con respecto al carbón amorfo obtenido.

Otra de las técnicas de caracterización propias para evaluar la cristalinidad o la grafitización del carbón obtenido, que resulte en una posterior estabilidad térmica, es la espectroscopía Raman.

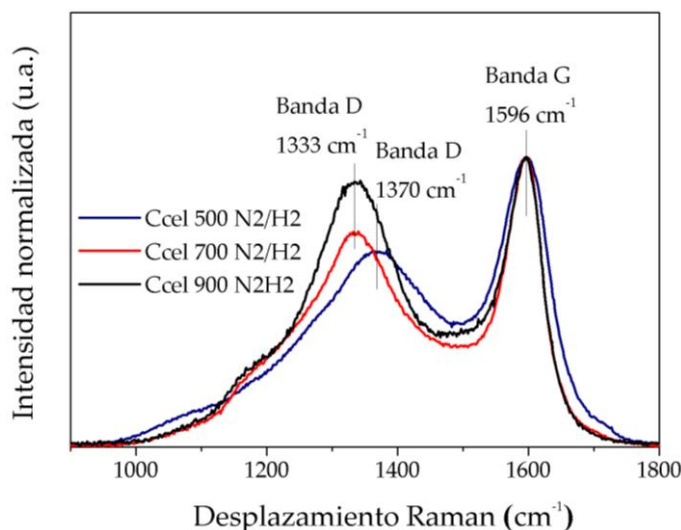


Figura 6. Espectro Raman de los carbones obtenidos en función de la temperatura de pirólisis.

El espectro Raman de los carbones obtenidos, muestra dos bandas de primer orden, situadas a 1596 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} aproximadamente. La banda situada a 1596 cm^{-1} , denominada banda G corresponde al modo de vibración con simetría E_{2g} de la red de grafito, descrita como los modos de vibración de los átomos de carbono de simetría sp^2 . Sin embargo, la banda situada a 1350 cm^{-1} denominada banda D o de defecto, está asociada al desorden morfológico o sitios de defectos, y es correspondiente al modo de vibración de simetría A_{1g} .

La relación de intensidades I_D/I_G aporta una idea aproximada sobre el grado de grafitización. Ha sido descrito previamente [49] que, para carbones amorfos, un aumento en la intensidad de la banda D, o lo que es lo mismo, un aumento en la relación de intensidades I_D/I_G , indica un aumento en la cristalinidad de los carbones resultantes.

Como muestra la **figura 6**, para la espectroscopía Raman, un aumento de la temperatura de pirólisis, resulta en un aumento de la relación de intensidades I_D/I_G , además de un desplazamiento hacia menores valores de desplazamiento Raman, lo que resulta en un aumento de la grafitización del carbón resultante.

Como se mostró a partir del análisis próximo y elemental, la temperatura de pirólisis afecta fuertemente a la aromaticidad del carbón resultante y determina

además la estabilidad final del carbón. Este grado de aromaticidad de los carbones en función de la temperatura de pirólisis, se evaluó mediante espectroscopía infrarroja DRIFTS, y los resultados obtenidos se muestran en la figura 7.

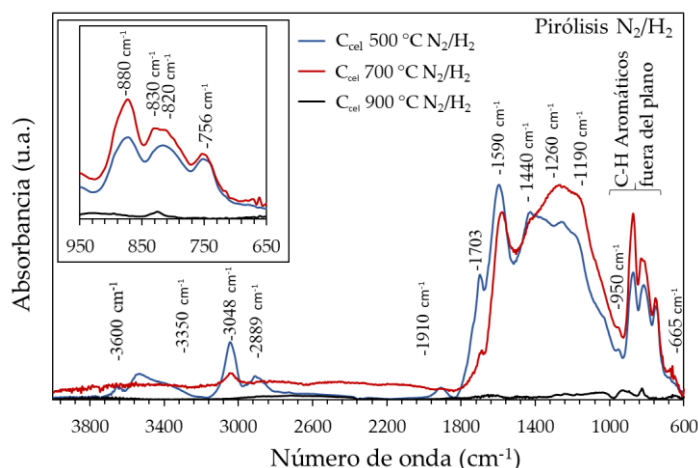


Figura 7. Espectro DRIFTS de los carbones obtenidos en función de la temperatura de pirólisis.

El espectro DRIFTS de los carbones se puede dividir en varias zonas diferentes: la primera de ellas entre 4000 y 3200 cm^{-1} , zona donde aparecen las bandas asociadas a las tensiones vibracionales de los grupos hidroxilo, de las especies carboxilo y del agua absorbida [50]. La segunda zona del espectro entre 3200 y 2000 cm^{-1} , en donde aparecen las bandas adscritas a las tensiones vibracionales C-H de las especies aromáticas y alifáticas [50].

Por otro lado, la zona entre 2000 y 1600 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones de las especies C=O, de los grupos carbonilo, lactonas, éter, etc... [51]. La zona del espectro entre 1600 y 900 cm^{-1} es una zona donde aparecen bandas con muy diversas contribuciones, tanto de los grupos C-O, como C=C, como C-C, lo que resulta en una banda muy ancha difícilmente atribuible, **figura 7**. Por otro lado, el hombro del espectro débil a 1500 cm^{-1} generalmente se atribuye a los enlaces C=C en los anillos de benceno [51]. En general, las bandas de 1450–1440 cm^{-1} y 1380–1375 cm^{-1} corresponden a los modos de flexión alifática, y la banda de 1261–1150 cm^{-1} se atribuye al estiramiento C-O, debido a la presencia predominante de éteres y oxígeno del grupo éter [52]. Por último, las bandas entre 900 y 700 cm^{-1} corresponden a los modos de flexión aromática y se deben principalmente a vibraciones oscilantes de HCC (hidrógeno-carbono-carbono)

aromáticas en sistemas de anillos aromáticos y de anillos aromáticos condensados [53].

Los resultados muestran que un aumento de la temperatura de pirólisis a temperaturas elevadas (900 °C) provocan una disminución significativa en la intensidad de la señal. Sin embargo, para los carbones pirolizados a 500 y 700 °C la intensidad de las especies superficiales provocan un aumento de la intensidad de la señal. El espectro DRIFTS del carbón pirolizado a 500 °C muestra bandas asociadas a la presencia de especies O-H ($3600, 3350\text{ cm}^{-1}$) de los hidróxilos de ácidos carboxílicos e hidroxilos fenólicos, respectivamente [51], capaces de absorber agua, que se muestran muy reducidas en el espectro del carbón a 700 °C, sugiriendo que a esta temperatura de pirólisis el carbón resultante podría aumentar parcialmente su carácter hidrofóbico, que es muy marcado para los carbones obtenidos a 900 °C. Estos resultados están de la mano con el porcentaje de humedad descendiente encontrando mediante análisis termogravimétrico de los sólidos con el aumento de la temperatura, **Figura 5**. De la misma manera, las bandas a 3048 y 2889 cm^{-1} adscritas a las tensiones vibracionales de las especies C-H de especies aromáticas y alifáticas [50], respectivamente, disminuyen en intensidad con el aumento de la temperatura, **figura 7**. Este hecho sugiere una condensación de anillos de benceno que lleva a la aromatización del carbón resultante con el aumento de la temperatura, en buena concordancia con los resultados de análisis elemental, **tabla 1**.

En cuanto a la funcionalización con heteroátomos de oxígeno con respecto a la temperatura, la banda a 1910 cm^{-1} , adscritas a tensiones vibracionales C-O de las especies lactonas, solo se muestran en el espectro del carbón pirolizado a 500 °C, indicando que con el aumento de la temperatura este tipo de especies desaparecen de la superficie carbonosa. De la misma manera, se encontró una disminución significativa de la banda de adsorción a 1703 cm^{-1} asignada a la concentración de grupos C=O de las especies carbonilo [52]. En general, las bandas de 1260 y 1190 cm^{-1} atribuidas al estiramiento C-O, debido a la presencia predominante de éteres y oxígeno del grupo éter [53], disminuyen con el aumento de la temperatura. Todo esto hace indicar que un aumento de la temperatura de pirólisis provoca una pérdida de la funcionalización superficial de grupos oxigenados en los carbones resultantes, como se demostró mediante análisis elemental, **tabla 1**.

Las bandas entre 900 y 700 cm^{-1} ampliadas en la esquina superior izquierda del espectro, indican un aumento de la condensación de anillos de benceno, con la

disminución de las bandas a 880, 830 y 820 cm^{-1} adscritas a las tensiones vibracionales de C-H con 6, 4 y 3 hidrógenos vecinos respectivamente [54].

Estos resultados en general están de acuerdo con estudios previos de la literatura que encontraron que a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, aumenta el contenido de estructuras de anillos aromáticos estables, mientras que el de las estructuras lábiles no aromáticas disminuye en dimensión y cantidad [39].

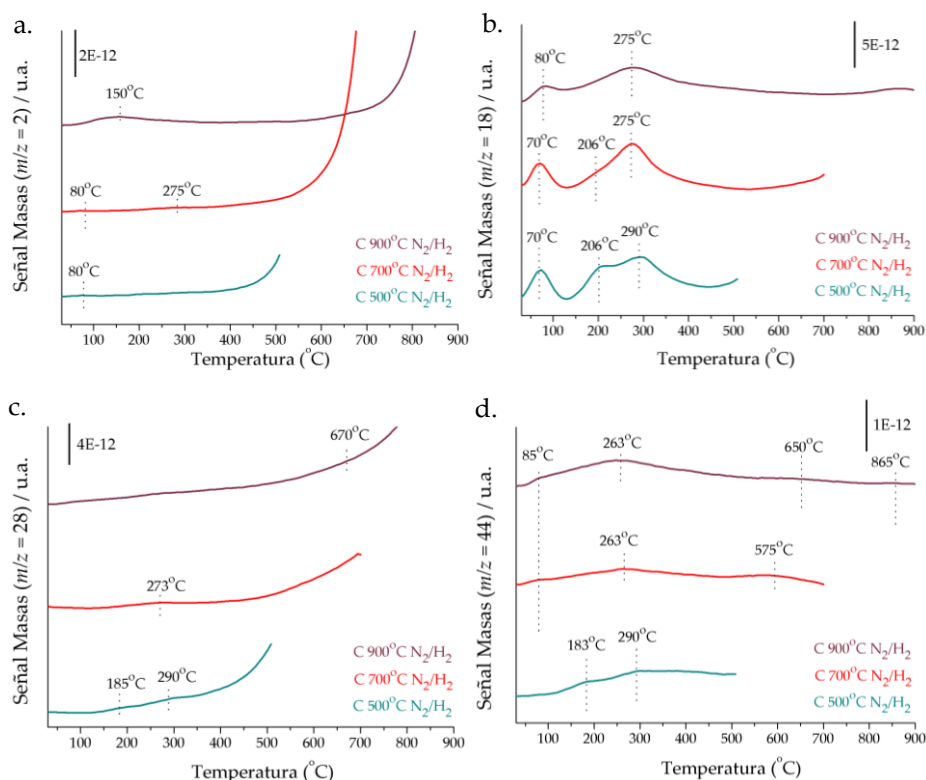


Figura 8. Espectro DTP-He para la influencia de la temperatura **a.** H₂ **b.** H₂O **c.** CO y **d.** CO₂.

La **figura 8** muestra los estudios de desorción a temperatura programada en atmósfera inerte (He) seguidos por espectrometría de masas, de los carbones preparados

En buen acuerdo con los resultados anteriores, se pudo comprobar que un aumento de la temperatura de pirólisis lleva a la pérdida de la funcionalización superficial del carbón, con una menor salida de señales de CO (m/z=28) y CO₂ (m/z= 44). De la misma manera, un aumento en la temperatura lleva consigo

una menor retención de humedad, con una considerable caída en la intensidad de la señal de H_2O ($m/z=18$).

De la misma manera, y derivada de la pérdida de la funcionalización superficial del carbón, se esperaría que un aumento en la temperatura de pirólisis llevara a una menor acidez superficial. Para la evaluación de la acidez superficial, se realizó un estudio de medida del punto isoelectrico, y los resultados se muestran en la **figura 9**.

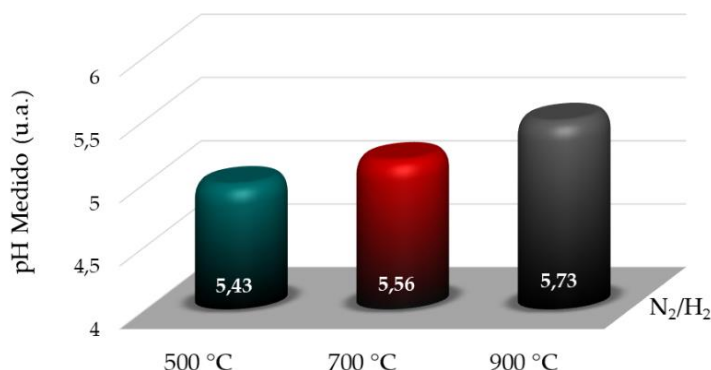


Figura 9. Punto isoelectrico de los diferentes carbones obtenidos.

Aunque todos los carbones obtenidos a distinta temperatura presentan una superficie ligeramente ácida, se observa una pérdida de acidez superficial con el aumento de la temperatura de pirólisis.

De la misma manera, para conocer la funcionalización superficial se estudiaron los sólidos mediante espectroscopía XPS, y el espectro general de los sólidos se presenta en la **figura 10**.

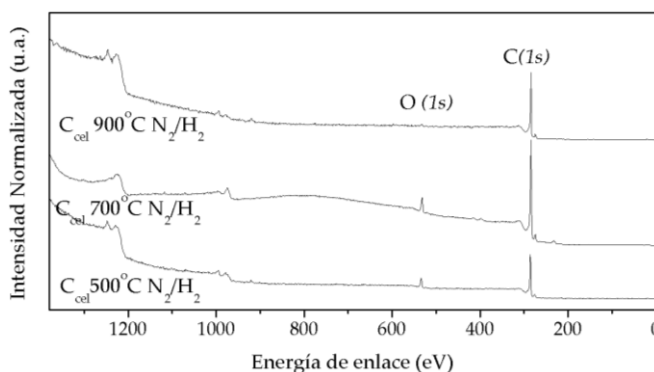


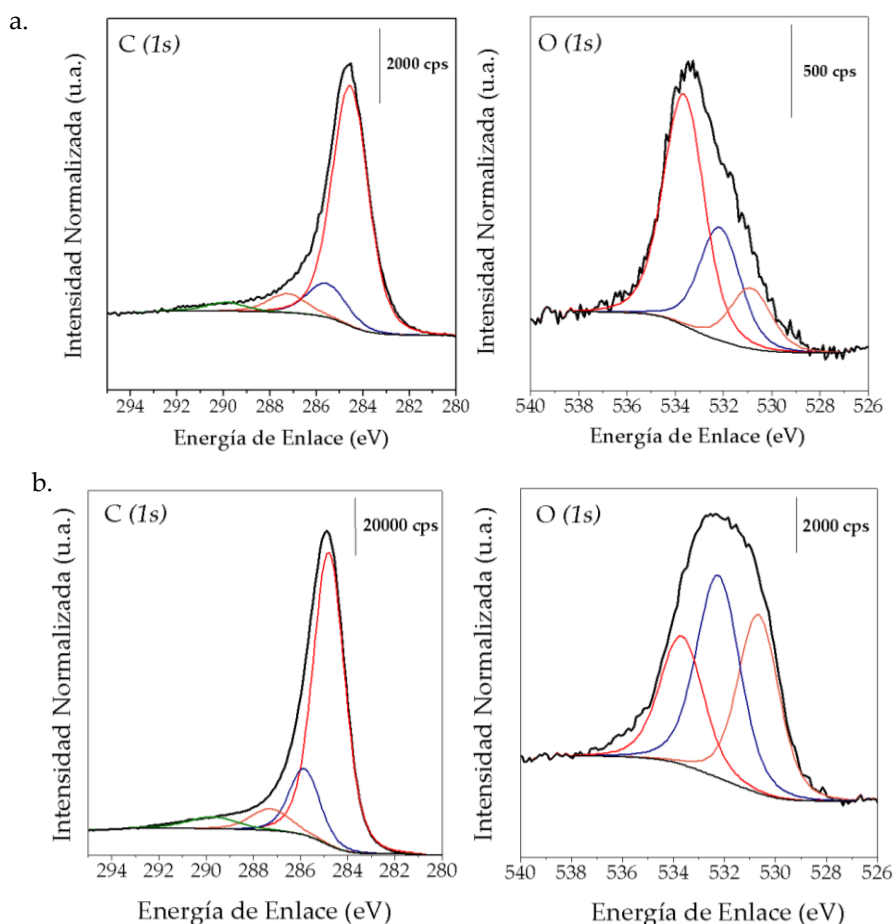
Figura 10. Espectro XPS general para los carbones obtenidos.

El análisis semicuantitativo de los elementos sobre el espectro general, muestra composiciones atómicas superficiales próximas a las obtenidas para la composición másica mediante análisis elemental, dando una idea sobre la homogeneización de la partícula de carbón, **tabla 3**.

Tabla 3. Composición atómica superficial (XPS) y másica (Análisis Elemental).

<i>Muestra</i>	Superficial (XPS)			Másica (A.E.)		
	C % At.	O % At.	O/C	C % At.	O % At.	O/C
<i>C_{cel} 500 °C N₂/H₂</i>	91,3	8,7	0,096	90,7	6,4	0,071
<i>C_{cel} 700 °C N₂/H₂</i>	94,4	5,6	0,059	95,4	1,9	0,020
<i>C_{cel} 900 °C N₂/H₂</i>	98,6	1,4	0,014	98,4	0,7	0,007

El análisis de los espectros para los niveles C 1s y O 1s se muestran en la **figura 11**.



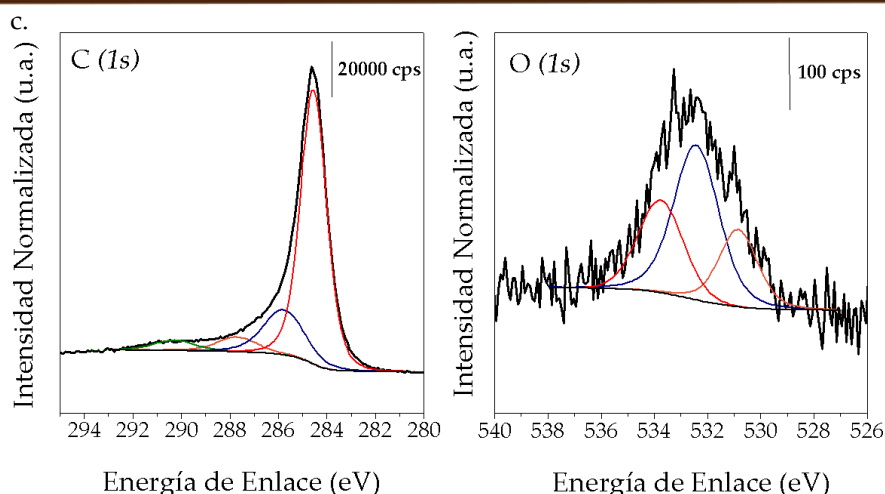


Figura 11. Espectro XPS de los niveles de energía C(1s) y O(1s) de los carbonos C_{cel} obtenidos a **a.** 500 °C **b.** 700 °C y **c.** 900 °C

Para la deconvolución de los espectros se aplicó el mismo modelo basado en el modelo propuesto por Obata y cols. [55]. El espectro correspondiente al nivel energético C1s se deconvolucionó en cuatro señales adscritas a las especies C=C de los anillos aromáticos (a 284,6 eV), especies hidroxilos (C-OH, a 285,8 eV), especies carbonilos (C=O, a 287,2 eV) y grupos carboxilo (-COOH, a 288,5 eV), respectivamente.

Es claro como un aumento de la temperatura (500 °C → 900 °C), provoca un aumento en la población relativa del carbono con carácter sp³, lo que resulta en la disminución de la proporción de especies oxigenadas C=O en superficie, provocando una reducción de estas especies a especies del tipo C-O.

El análisis del nivel de energía correspondiente a O (1s) en la muestra se realizó deconvolucionando el espectro en tres señales. Una primera a 530,2 eV (color naranja) asignada a las especies de tipo alcohólicos/fenólicos; una segunda a 532 eV (color azul) asociada a las especies carbonilo C=O; y una última a 533,5 eV (color rojo) asignada a agua fisisorbida, respectivamente [56].

Como muestra la **figura 11**, un aumento de la temperatura de pirólisis, lleva a la disminución severa de la señal de grupos oxigenados en superficie, con una marcada caída de la señal asociada al agua fisisorbida, proponiendo una clara disminución de la hidrofiliidad del sólido carbonoso final.

2.1.2. Evaluación de la influencia de la naturaleza de la atmósfera de pirólisis.

La influencia de la naturaleza de la atmósfera de pirólisis se evaluó a 700 °C, con dos atmósferas de naturaleza diferente: una inerte, nitrógeno debido a su bajo coste y su fácil manipulación a escala laboratorio en comparación con los gases nobles, y una atmósfera reductora, basadas en una mezcla hidrógeno/nitrógeno, en relación volumétrica 1:1.

El rendimiento a carbón biomásico durante la pirólisis en las distintas atmósferas de reacción, reductora e inerte, para cada temperatura junto con el análisis próximo y el análisis elemental se encuentra en la **tabla 4**.

Tabla 4. Análisis Próximo y análisis elemental de los sólidos resultantes.

<i>Análisis Próximo (%p/p base seca)</i>	C_{cel} 700°C N₂	C_{cel} 700°C N₂/H₂
% Humedad	4,2	2,8
% Volátiles	4,8	3,1
% Carbono fijo ^a	94,7	96,8
% Cenizas	0,5	0,1
<i>Análisis Elemental (% p/p)</i>		
C	93,2	94,8
H	2,5	2,6
N	0,1	0,1
O ^a	4,2	2,5
O/C	0,045	0,026
H/C	0,027	0,027
<i>Rendimiento a carbón</i>	16,5	16

^aCalculado por diferencia

En base al rendimiento hacia el carbón encontrado, se muestra como el uso de atmósferas inertes, dirige hacia mayores rendimientos de carbón que el empleo de atmósferas reductoras. Estos resultados están en buen acuerdo con lo encontrado Zhang y cols; [57]. Estos autores describieron que, aunque el rendimiento hacia carbón no se vio altamente afectado por la atmósfera de

reacción empleada, el uso de atmósferas inertes, como nitrógeno, llevaba hacia mayores rendimientos de carbón que las atmósferas reductoras basadas en hidrógeno (22,5% frente a 22,3%) [57].

En referencia al análisis elemental, se encontró que una atmósfera reductora durante la pirólisis produce carbones con mayores contenidos de carbono e hidrógeno y menores de oxígeno que los pirolizados en nitrógeno puro. Especialmente evidentes son el incremento de carbono y la disminución de oxígeno. Por lo tanto, se demuestra con esto que el uso de una atmósfera reductora (hidrógeno) favorece las reacciones de desoxigenación frente a las de deshidrogenación, destruyendo la aromaticidad de los carbones resultantes y generando carbones poco activados. En consecuencia, las relaciones en peso O/C disminuyen con una atmósfera reductora, mientras que las relaciones H/C permanecen en valores similares.

Otro factor a tener en cuenta para la obtención de carbones con propiedades óptimas para aplicaciones como soportes de catalizadores son sus propiedades texturales. En la **figura 12**, se muestran las isothermas de absorción y de desorción para ambos carbones.

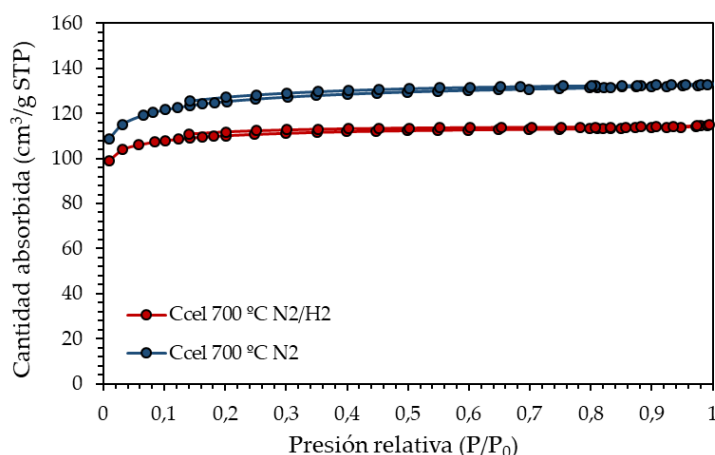


Figura 12. Isothermas de absorción-desorción de N_2 a 77 K para los carbones obtenidos a distinta atmósfera de pirólisis.

Como se muestra en la **figura 12**, ambos carbones presentan isothermas de absorción tipo I, característica de materiales mayoritariamente microporosos.

En la **tabla 5**, se muestran las propiedades texturales de los carbones obtenidos en función de la naturaleza de la atmósfera de pirólisis.

Tabla 5. Propiedades texturales para la influencia de la atmósfera de reacción.

<i>Propiedades texturales</i>	S_{BET} (m^2/g)	S_{externa} (m^2/g)	Microp. (%)	V_{BHI} poro (cm^3/g)	Diámetro poro (nm)
$C_{\text{cel}} 700^\circ\text{C N}_2$	409	83	79,7	0,035	3,2
$C_{\text{cel}} 700^\circ\text{C N}_2/\text{H}_2$	370	47	87,3	0,019	2,9

En este sentido y en buena concordancia con lo estudiado por Kaminsky y cols; [58] se encontró que el uso de atmósfera reductora durante la pirólisis, llevaba a la disminución de la superficie específica, el tamaño y el volumen de poro, produciendo un notable incremento en la microporosidad del carbón resultante, **tabla 5**.

Por otro lado, la **Figura 13** muestra los difractogramas de rayos x de los distintos carbones obtenidos en función de la atmósfera de pirólisis.

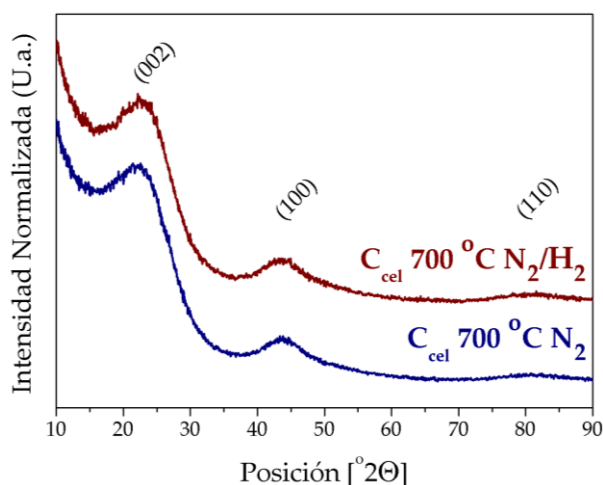


Figura 13. Difractograma de rayos x para los carbones obtenidos C_{cel} a distinta atmósfera de pirólisis.

Cualitativamente, la **figura 13** muestra que la presencia de gases reductores como el hidrógeno durante la pirólisis de la celulosa, puede mejorar el orden a corto plazo de la estructura del carbón, obteniendo difracciones menos anchas, lo que indica la obtención de sólidos menos amorfos con la mejora del orden a largo alcance, con respecto a las atmósferas inertes.

Para una evaluación más exhaustiva de esta cristalinidad se calcularon los parámetros de estructura para los carbones obtenidos.

Tabla 6. Parámetros de estructura: efecto atmósfera de pirólisis.

Sólido	L_a (Å)	L_c (Å)	R
C_{cel} 700 °C N_2	26	15	1,5
C_{cel} 700 °C N_2/H_2	22	15	1,7

El uso de una atmósfera reductora durante la pirólisis conduce a la producción de carbones menos amorfos que cuando se usa una atmósfera inerte, resultando en sólidos con menor distancia entre planos basales, y distancias más largas de apilamiento, llevando a un mayor apilamiento de capas de gráficas, **figura 13**, lo que permite un mayor control de reacciones secundarias como la gasificación del carbón o el craqueo térmico [59,60].

El análisis de los resultados previos de caracterización, parecen indicar que el empleo de atmósferas inertes lleva a la formación de sólidos térmicamente más estables. Esto fue corroborado mediante estudios de termogravimetría (ATD-TG), **Figura 14**, en donde se observa que los carbones generados en atmósfera inerte se descomponen a temperaturas inferiores (540°C versus 550°C).

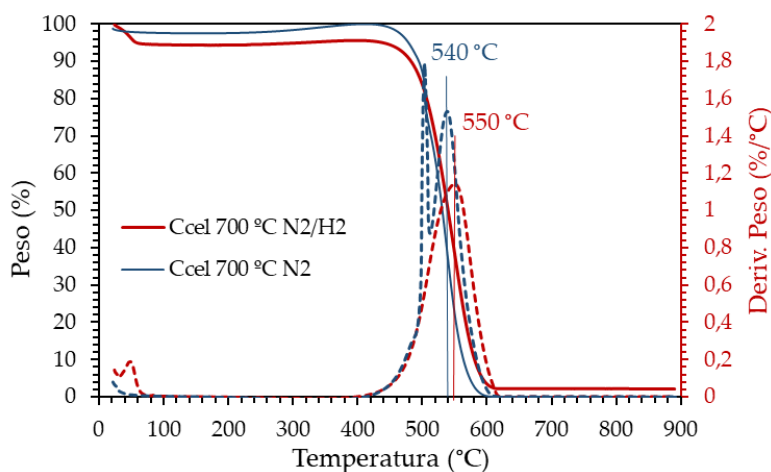


Figura 14. Análisis termogravimétrico ATD-TG en Aire (100 mL/min de flujo) con una rampa de 10 °C/min, para el efecto de la atmósfera de reacción.

Acorde al estudio mediante análisis elemental, el empleo de atmósferas reductoras, parece disminuir la funcionalización superficial basadas en grupos

oxigenados del carbón obtenido. Para el estudio de estos grupos superficiales se realizó un análisis por espectroscopía infrarroja (DRIFTS), **figura 15**.

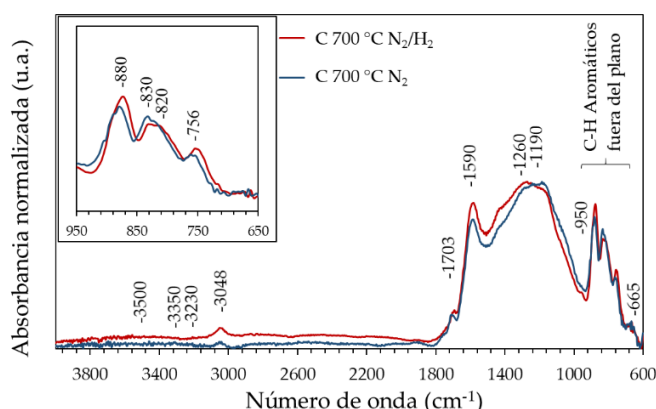


Figura 15. Espectro DRIFTS para la influencia de la atmósfera de reacción.

Como se sugirió con anterioridad en el análisis próximo de los carbones, se pudo observar por espectroscopia infrarroja que el empleo de una atmósfera reductora, llevaba hacia la generación de sólidos con un menor porcentaje de humedad, reflejado en una reducción de la intensidad de la banda de alrededor de 3500 cm^{-1} asignada al agua adsorbida formando puentes de hidrógeno con grupos OH la superficie del carbon. Más allá de eso, la atmósfera reductora no provoca cambios significativos en la química superficial del carbón resultante. A efectos de la funcionalización de grupos oxigenados, el empleo de atmósferas reductoras a 700 °C , provoca la pérdida de la banda situada a 1910 cm^{-1} , adscritas a tensiones vibracionales de los grupos C=O de las especies lactonas, además de la reducción en intensidad de la banda a 1703 y 1190 cm^{-1} , adscritas a las especies C=O de los grupos carbonilo y C-O de los ésteres, éteres y derivados, respectivamente [61].

En resumen, el empleo de atmósferas reductoras durante el proceso de pirólisis, lleva hacia la generación de sólidos carbonosos más aromáticos, con un menor porcentaje de grupos oxigenados superficiales.

Los grupos funcionales superficiales de un carbón pueden presentar propiedades tanto ácidas como básicas. Para tener información adicional sobre estos grupos, se realizó un ensayo de descomposición a temperatura programada en inerte, DTP-He. La **figura 16** muestra los posibles grupos superficiales del carbón y los compuestos generados en su descomposición por TPD, según Figuereido y cols. [62].

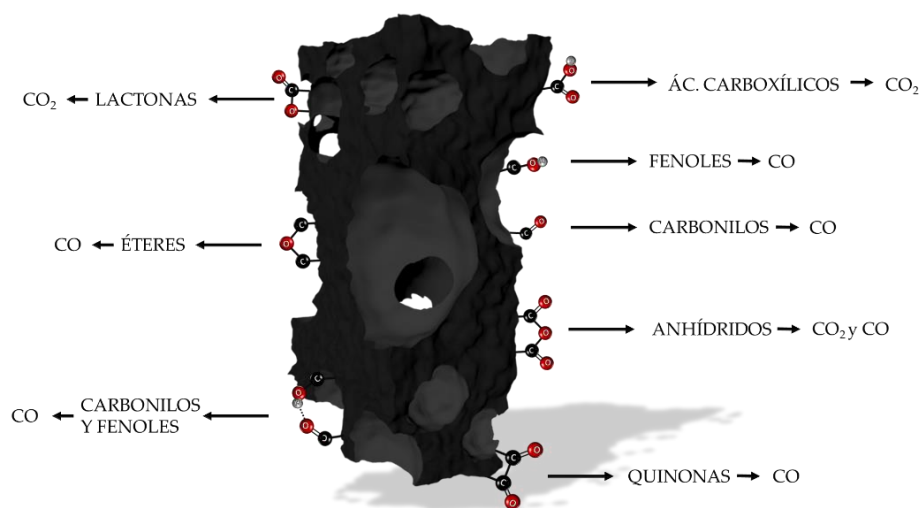
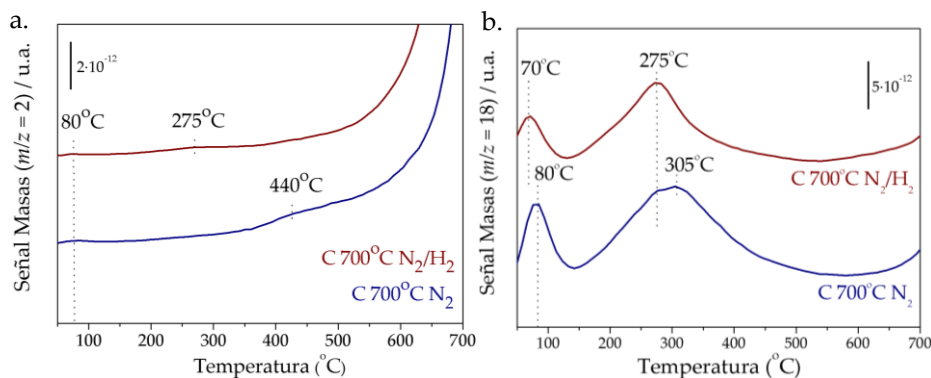


Figura 16. Grupos superficiales del carbón y su descomposición por TPD. Adaptado de [62].

Es conocido que se puede desarrollar carbones con carácter básico superficial y propiedades de intercambio aniónico, con tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 950 °C en vacío o en atmósfera inerte. Sin embargo, los grupos superficiales oxigenados, obtenidos a partir de un tratamiento en atmósfera oxidante a temperaturas elevadas, o por envejecimiento, o usando agentes oxidantes líquidos, son de carácter ácido y tienen propiedades de intercambio catiónico.

En la **figura 17**, se muestran los espectros de TPD para las masas características correspondientes al agua ($m/z=18$), dióxido de carbono ($m/z=44$), monóxido de carbono ($m/z=28$) e hidrógeno ($m/z=2$), de los carbones preparados.



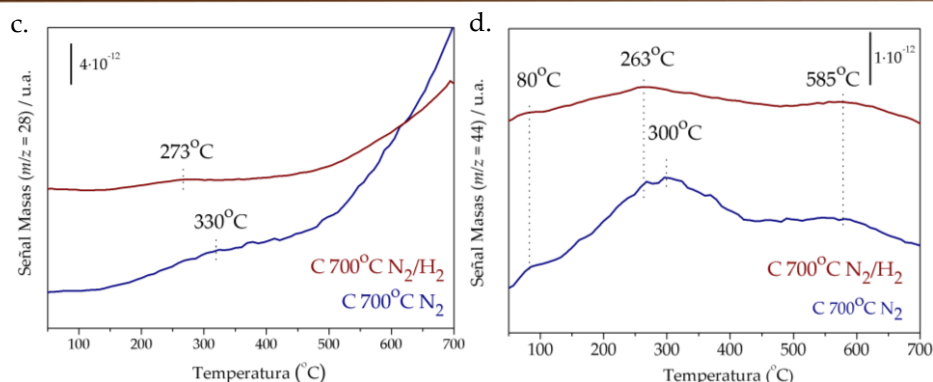


Figura 17. Espectro de DTP para la influencia de la atmósfera de reacción **a.** H₂ **b.** H₂O **c.** CO y **d.** CO₂.

Se observó que las muestras de carbón generadas en atmósferas reductoras, presentan un menor porcentaje de humedad, reflejado en la salida de agua a temperaturas inferiores a 100 °C (≈ 80 °C). Este pico es asociado al agua fisisorbida en el carbón, que presenta una unión débil con el mismo. A su vez, se encontró a temperaturas superiores entre 200 y 350 °C, una salida de agua asociada a la descomposición de especies orgánicas presentes en superficie.

Desafortunadamente no existe una gran evolución en la salida de CO en las muestras, **figura 17c**, ya que la mayoría de ellas están generadas a temperaturas inferiores a la salida de CO por descomposición de las especies superficiales fenólicas, carbonilos, anhídridos, éteres o quinonas, las cuales descomponen a temperaturas superiores a 700 °C [62].

En cuanto a la evolución para la salida de CO₂, **figura 17d**, se muestran dos señales diferentes, uno a más baja temperatura asociado igualmente a la descomposición de los grupos carboxílicos y otro a mayor temperatura asociado a la descomposición de las lactonas (≈ 575 °C) [62].

La evolución de las señales de las masas 28 (CO) y 44 (CO₂) muestra un incremento gradual para la salida de CO₂ y CO en las muestras generadas en atmósfera inerte, frente a las generadas en atmósfera reductora. Acorde al análisis elemental se demostró que el empleo de atmósferas reductoras llevaba a la generación de carbones con una menor funcionalización superficial, que sus homólogos generados en atmósfera inerte, mostrada en una menor intensidad de salida de gases de CO₂ y CO asociados a la descomposición de grupos funcionales superficiales [62].

Los sitios ácidos y básicos superficiales suelen coexistir, aunque la concentración de los sitios básicos disminuye al aumentar el carácter ácido de la superficie [63].

Las propiedades superficiales ácidas son provocadas por la presencia de grupos carboxilos, lactonas y grupos hidroxílicos de carácter fenólico en superficie. Así pues, en función de lo observado por infrarrojo y los ensayos DTP, cabría esperar que el empleo de una atmósfera inerte durante la pirólisis llevara a la generación de carbones con una ligera mayor acidez superficial.

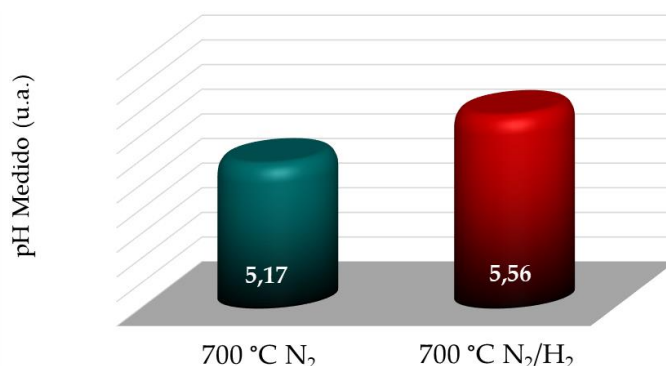


Figura 18. Punto isoelectrico para la influencia de la atmósfera de reacción.

Como muestra la **figura 18**, todos los sólidos generados son ligeramente ácidos, estando más remarcada su acidez en las muestras obtenidas en atmósfera inerte, en buena concordancia con lo esperado. El valor del punto isoelectrico y del potencial zeta son usualmente muy similares, aunque es bien conocido, que el punto isoelectrico es sólo representativo de las cargas de los grupos funcionales superficiales de los carbones [64].

Finalmente, se realizó un estudio XPS para evaluar la influencia de la atmósfera de pirólisis sobre la funcionalización superficial. El análisis semicuantitativo para el porcentaje atómico de los elementos sobre los espectros generales se muestra en la **tabla 7**.

Tabla 7. Composición atómica superficial (XPS) y másica (A. Elemental).

Muestra	Superficial (XPS)			Másica (A. E.)		
	C % At.	O % At.	O/C	C % At.	O % At.	O/C
<i>C_{cel}</i> 700 °C N ₂	91,4	8,6	0,094	94,2	3,2	0,034
<i>C_{cel}</i> 700 °C N ₂ /H ₂	94,4	5,6	0,059	95,4	1,9	0,020

Los resultados de la tabla evidencian que la superficie de la muestra pirolizada en atmósfera reductora presenta una menor densidad de grupos oxigenados en superficie.

La deconvolución de los niveles XPS de C (1s) considerando el modelo de Obata y cols. [55] se muestran en la **figura 19**.

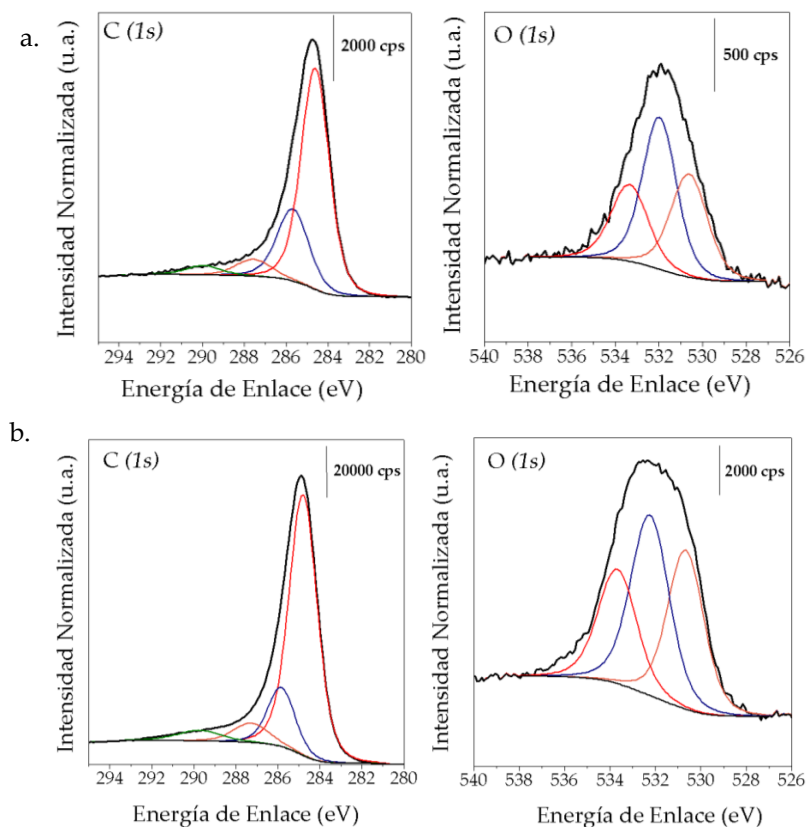


Figura 19. Espectro XPS de los niveles de energía C(1s) y O(1s) para la influencia de la atmósfera de reacción. **a.** $\text{C}_{\text{cel}} 700^\circ\text{C } \text{N}_2$, **b.** $\text{C}_{\text{cel}} 700^\circ\text{C } \text{N}_2/\text{H}_2$.

El espectro del nivel de energía del O (1s) se deconvolucionó según el modelo propuesto por Fan y cols, [56]. Es claro como la utilización de atmósferas reductoras lleva a la reducción de especies oxigenadas con doble enlace, $\text{C}=\text{O}$, para la formación de especies oxigenadas con enlace simple $\text{C}-\text{O}$.

2.1.3. Evaluación de la influencia de la velocidad de calentamiento durante la pirólisis.

Para este estudio se generaron carbones mediante pirólisis en las condiciones denominadas “estándar” usando tres rampas de calentamiento diferentes: 5, 10 y 20 °C/min.

Aunque la rampa de calentamiento es muy importante para definir el tipo de pirólisis, destacamos que medir experimentalmente la velocidad de calentamiento intrapartículas es muy complicado y su estimación se limita a modelos teóricos. A menudo, estos parámetros son subjetivos, ya que dependen fuertemente del reactor utilizado, de las condiciones experimentales (tipo de biomasa, flujo del gas portador y obviamente del tamaño de partícula), etc..., lo que dificulta la comparación de los resultados experimentales obtenidos para rendimientos globales, en los distintos trabajos publicados [31].

En la mayoría de los casos, la velocidad de calentamiento del proceso se asume que es la del sistema de medida del controlador de temperatura en los elementos de calefacción, en lugar de medir la velocidad de calentamiento de las partículas, suponiendo un calentamiento lineal [32,33].

Esta simplificación puede ser válida en ciertas condiciones experimentales, como las que se utilizan en la pirólisis sometida a condiciones de control cinético (tamaños de partículas pequeñas, <100 µm). Es sencillo demostrar que para partículas grandes (> 1 mm), existen gradientes de temperatura y las velocidades de calentamiento en cada punto son diferentes, modificando los patrones de reactividad en cada punto dentro de la biomasa (la velocidad de reacción depende de la velocidad de calentamiento y la temperatura de reacción).

Como ya ha sido demostrado, el rendimiento del carbón se ve significativamente afectado por la velocidad de calentamiento; menores tasas de calentamiento conducen a mayores rendimientos [65].

Tabla 8. Análisis Próximo y análisis Elemental evaluación rampa de calentamiento.

<i>Análisis Próximo (%p/p base seca)</i>	<i>C_{cel} 5°C/min N₂/H₂</i>	<i>C_{cel} 10°C/min N₂/H₂</i>	<i>C_{cel} 20°C/min N₂/H₂</i>
% Humedad	2	2,8	3,0
% Volátiles	2,5	3,1	5,8
% Carbono fijo ^a	97,4	96,8	94,1
% Cenizas	0,1	0,1	0,1
<i>Análisis Elemental (% p/p)</i>			
C	94,7	94,8	95,2
H	2,0	2,6	1,1
N	>0,1	0,1	>0,1
O ^a	3,4	2,5	3,7
O/C	0,035	0,026	0,039
H/C	0,021	0,027	0,012
<i>Rendimiento a carbón</i>	16,2	16	15

^aCalculado por diferencia

Aunque el rendimiento hacia el carbón obtenido a una velocidad de calentamiento baja fue relativamente mayor que el de la velocidad de calentamiento rápida, se encontró que una baja velocidad de calentamiento no significa necesariamente una mayor estabilidad para el carbón.

En base al análisis próximo y el análisis elemental de los carbones obtenidos, se encontró que en el amplio intervalo de velocidades de calentamientos estudiado (5–20 °C/min), no se encontraron modificaciones severas en el porcentaje de carbono fijo, materia volátil o relaciones de O/C e H/C [66].

Estas observaciones sugieren que, al disminuir la velocidad de calentamiento estamos aumentando el tiempo total del proceso, por lo que el carbón resultante presentará un carácter más grafitico, debido a que las reacciones de despolimerización y desoxigenación se favorecen.

La velocidad de calentamiento puede afectar así la estabilidad del carbón, y el empleo de una velocidad de calentamiento baja puede ser favorable.

Así que se estudió la estabilidad de los carbones obtenidos en función de la rampa de calentamiento mediante difracción de rayos x y los resultados se muestran en la **figura 20**.

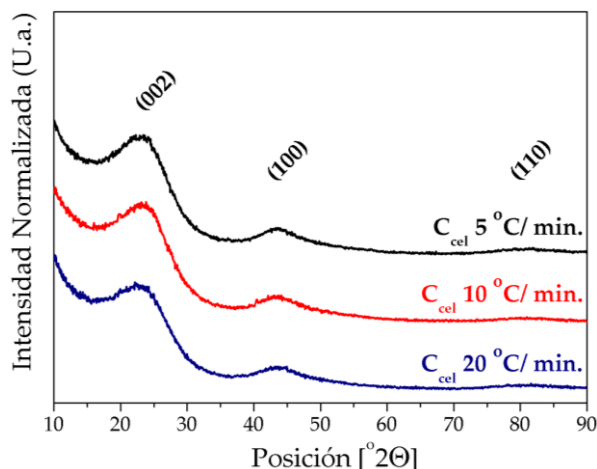


Figura 20. Difractograma de rayos x, para los carbonos C_{cel} obtenidos a diferente velocidad de calentamiento.

Aunque la rampa por sí misma tenía un efecto contundente en la estabilidad del carbón, su influencia disminuye con el aumento de la temperatura, como se muestra en la figura para carbonos obtenidos a 700 $^{\circ}C$ [67].

Cabe destacar que una menor velocidad de calentamiento favorece la retención de la complejidad estructural, presentando mayores valores para los parámetros de red y para el factor de empaquetamiento, mientras que un aumento en la velocidad de calentamiento proporciona la pérdida de la complejidad estructural debido a la fusión local de las estructuras celulares y las transformaciones de fase, **tabla 9** [68].

Tabla 9. Parámetros de estructura para los carbonos en función de la rampa de calentamiento.

Sólido	L_a (Å)	L_c (Å)	R
C_{cel} 5 $^{\circ}C/min$	25	15	1,8
C_{cel} 10 $^{\circ}C/min$	22	15	1,7
C_{cel} 20 $^{\circ}C/min$	18	14	1,6

El análisis termogravimétrico de los carbonos obtenidos a distintas rampas de calentamiento se muestra en la **Figura 21**.

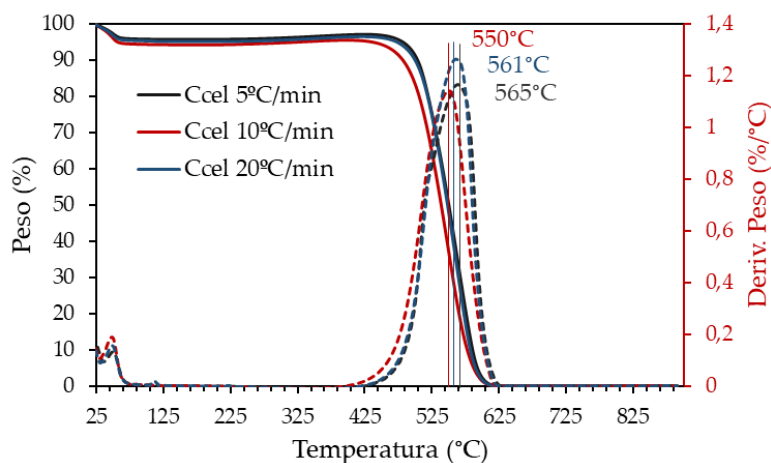


Figura 21. Análisis termogravimétrico ATD-TG en aire (100 mL/min de flujo) con una rampa de 10 °C/min, para el efecto evaluación rampa de calentamiento.

Se encontró que la temperatura de descomposición del carbón de generado disminuyó ligeramente entre 565 y 550 °C con el aumento de la velocidad de calentamiento del proceso de pirólisis. Sin embargo, las curvas de descomposición no mostraron casi ninguna diferencia entre sí, lo que indicaría que la rampa de calentamiento podría ser considerada el parámetro de pirólisis con menor peso en la estabilidad del carbón resultante.

Para el análisis de la química superficial de los carbones obtenidos, se realizaron estudios espectroscópicos DRIFTS y XPS, así como estudios de la medida del punto isoelectrico. El análisis mediante espectroscopía DRIFTS, se muestra en la **figura 22**.

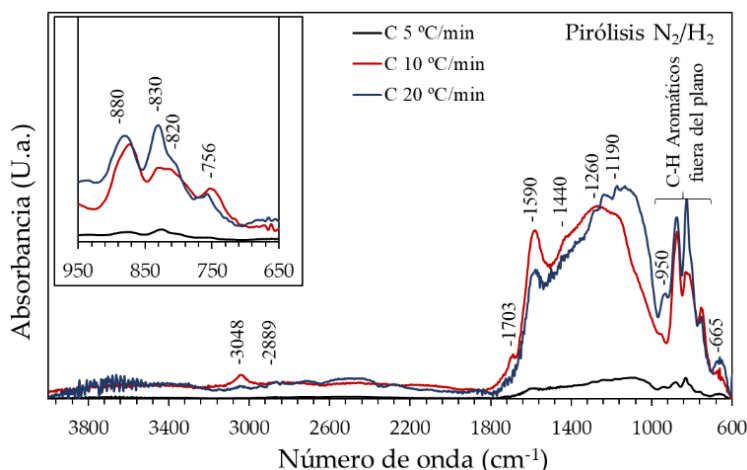


Figura 22. Espectro DRIFTS influencia de la rampa de calentamiento.

El espectro DRIFTS muestra que una disminución en la rampa de calentamiento provoca una pérdida acusada de la intensidad del espectro infrarrojo. Además, trabajar con rampas de calentamiento intermedias (10 °C/min) provoca un aumento de la condensación de anillos de benceno, disminuyendo en intensidad la banda a 3048 cm^{-1} , y las bandas a 880 y 830 cm^{-1} . De igual manera, y aunque de manera menos significativa, se produce una pérdida de la oxidación superficial de carbón, con disminución de intensidad de las bandas 1703 cm^{-1} y 1190 cm^{-1} .

Este aumento de la aromaticidad y la disminución de la funcionalización con la disminución de la rampa de calentamiento, se reflejó en los resultados de la medida de la acidez de los carbones, **figura 23**.

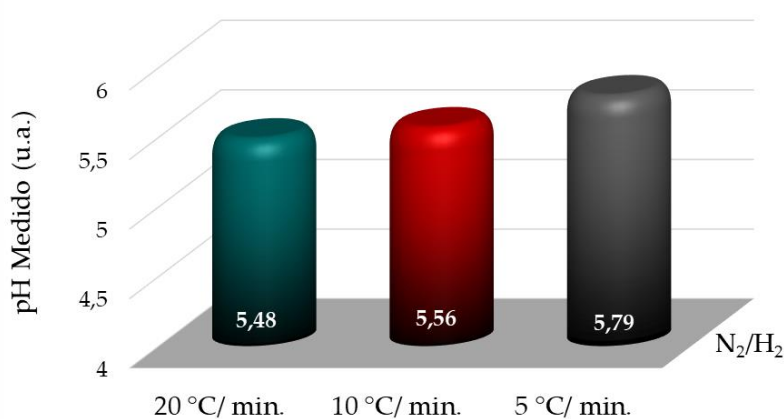


Figura 23. Punto isoeléctrico para la influencia de la rampa de calentamiento.

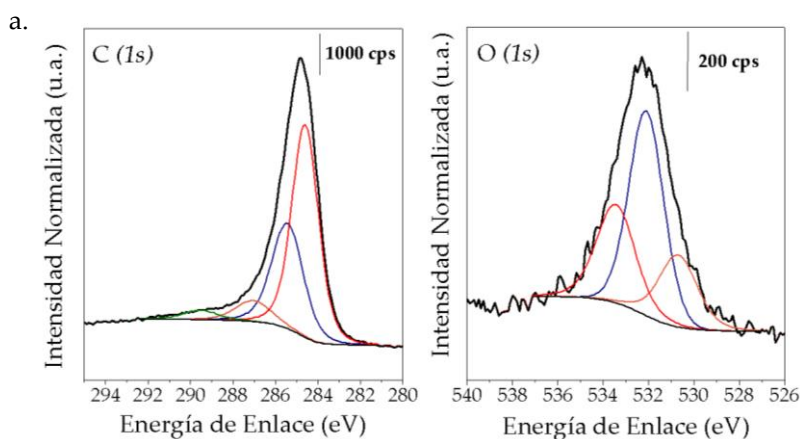
De esta manera se encontraron puntos isoeléctricos ligeramente ácidos y muy próximos para todos los sólidos, aunque la acidez superficial decrecía gradualmente con el empleo de rampas de calentamiento superiores.

Este efecto encontrado en la acidez, queda apoyado por los resultados de XPS, si bien parece que la rampa de calentamiento no presenta una clara modificación en la superficie carbonosa de los carbones presentando porcentajes de oxígeno atómico en superficie próximos para todas las muestras, **tabla 10**.

Tabla 10. Composición atómica superficial (XPS) y másica (A. Elemental) en función de la rampa de calentamiento.

Muestra	Superficial (XPS)			Másica (A.E.)		
	C % At.	O % At.	O/C	C % At.	O % At.	O/C
<i>C_{cel} 5°C/min.</i>	95,2	4,8	0,051	95,5	2,5	0,026
<i>C_{cel} 10°C/min.</i>	93,1	6,9	0,074	95,4	1,9	0,020
<i>C_{cel} 20°C/min.</i>	95,5	4,5	0,047	96,3	2,6	0,027

Los espectros XPS de los carbones obtenidos a distintas rampas de calentamiento son bastante similares entre sí, con pequeñas modificaciones de los grupos funcionales en superficie, no observándose diferencias significativas en la desconvolución de los espectros de los niveles C (1s) y O (1s), **Figura 24**.



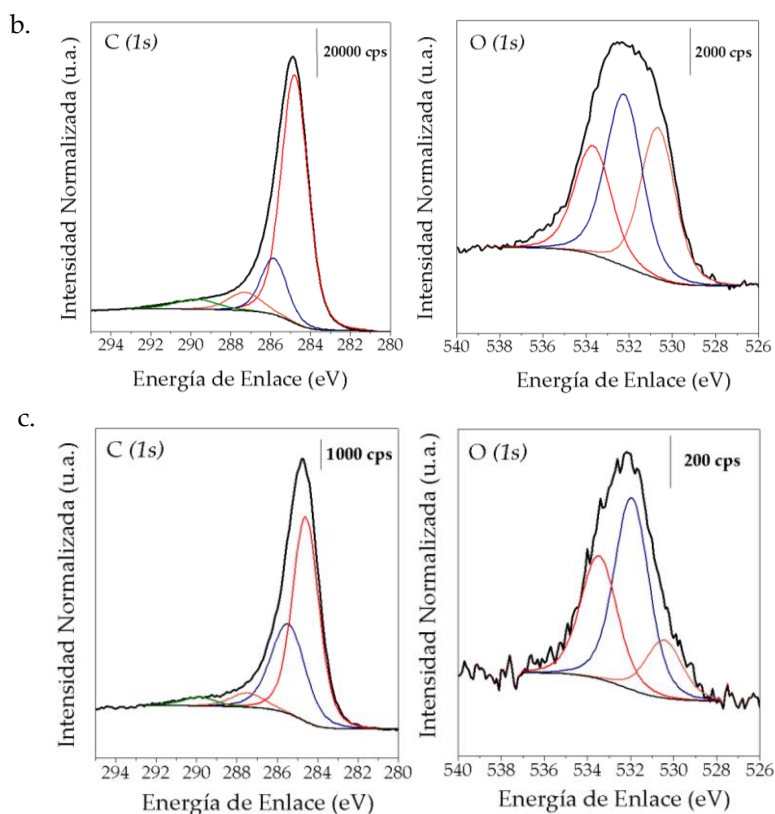


Figura 24. Espectro XPS de los niveles de energía C(1s) y O(1s) para la influencia de la rampa de calentamiento **a.** C_{cel} 5 °C/min. **b.** C_{cel} 10 °C/min. y **c.** C_{cel} 20 °C/min.

Así podemos concluir, tras el análisis de la caracterización de los carbones en función de la rampa de calentamiento que, la rampa de calentamiento es el parámetro con menor influencia sobre las propiedades fisicoquímicas del carbón resultante.

2.1.4. Evaluación de la influencia del tiempo de residencia durante la pirólisis.

Para este fin, se prepararon tres carbones en las condiciones” a diferentes tiempos de residencia: 1 minuto, 2 horas y 4 horas.

El tiempo de residencia en la pirólisis se puede definir como la cantidad promedio de tiempo que la partícula pasa en el reactor a la temperatura final de consigna y puede influir en la distribución del producto [70].

El tiempo de residencia de la reacción puede afectar el grado de carbonización y el rendimiento a carbón, especialmente a baja temperatura (<700°C). Así pues, el tiempo de residencia puede desempeñar un papel crítico en la eficiencia de la carbonización, particularmente en los casos en que las limitaciones de transferencia de calor no son despreciables. Es claro que un tiempo de residencia más prolongado inhibe la formación de reacciones secundarias dando una mayor cantidad de material carbonoso [71].

Tabla 11. Análisis Próximo y análisis Elemental para la evaluación del tiempo de residencia.

<i>Análisis Próximo (%p/p base seca)</i>	C_{cel} 1 minuto N₂/H₂	C_{cel} 2 horas N₂/H₂	C_{cel} 4 horas N₂/H₂
% Humedad	5,4	2,8	1,8
% Volátiles	4,8	3,1	2,4
% Carbono fijo ^a	95,1	96,8	97,5
% Cenizas	0,1	0,1	0,1
<i>Análisis Elemental (% p/p)</i>			
C	96,3	94,8	94,4
H	1,3	2,6	0,9
N	>0,1	0,1	>0,1
O ^a	2,5	2,5	4,8
O/C	0,026	0,026	0,051
H/C	0,013	0,027	0,009
<i>Rendimiento a carbón</i>	14,5	16	16,3

^aCalculado por diferencia

El aumento del tiempo de residencia aumentó significativamente la estabilidad del carbón producido a 700 °C, en buena concordancia con lo encontrado por Cross y cols; [66] **tabla 11**.

Un tiempo de residencia más prolongado durante la pirólisis dio lugar a un carbón con menor porcentaje de humedad, que contiene menos materia orgánica lábil y un mayor porcentaje de carbono fijo [72]. O sea, un mayor tiempo de residencia aumenta la conversión hacia el producto sólido, disminuyendo las proporciones de líquidos y gases emitidos durante la pirólisis, y resultando en carbones más estables con mayores porcentajes de carbono fijo.

Sin embargo, el efecto del tiempo de residencia a menudo está dominado por la temperatura de consigna del proceso de pirólisis y, a veces, es difícil dar una idea clara acerca del papel del tiempo de residencia en las propiedades texturales del carbón [73]. En nuestro caso, se observó que un aumento en el tiempo de pirólisis, llevaba al desarrollo de las propiedades texturales del carbón, obteniéndose un mayor porcentaje de microporosidad en los sólidos, **figura 25**.

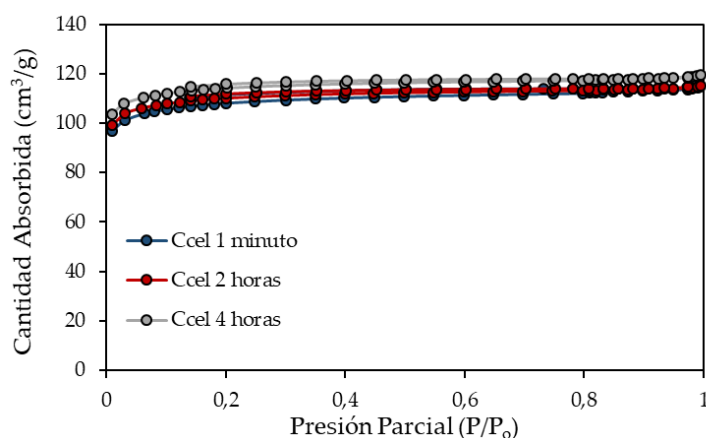


Figura 25. Isothermas de absorción-desorción de N₂ a 77 K, para los carbones obtenidos a distintos tiempos de residencia.

Todos los carbones obtenidos presentaron isoterma tipo I, características de sólidos mayoritariamente microporosos, con diferentes porcentajes de microporosidad, como se muestra en la **tabla 12**.

Tabla 12. Propiedades texturales de los carbones obtenidos a distintos tiempos de residencia.

<i>Propiedades texturales</i>	S_{BET} (m^2/g)	S_{externa} (m^2/g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm^3/g)	Diámetro poro (nm)
<i>C_{cel} 1 minuto</i>	363	53	85,3	0,023	3,3
<i>C_{cel} 2 horas</i>	370	47	87,3	0,019	2,9
<i>C_{cel} 4 horas</i>	382	46	87,9	0,019	2,7

Por otra parte, como se muestra en la **figura 26**, para los sólidos generados a 700 °C, el tiempo de residencia tiene un efecto marcado en la cristalinidad de los mismos.

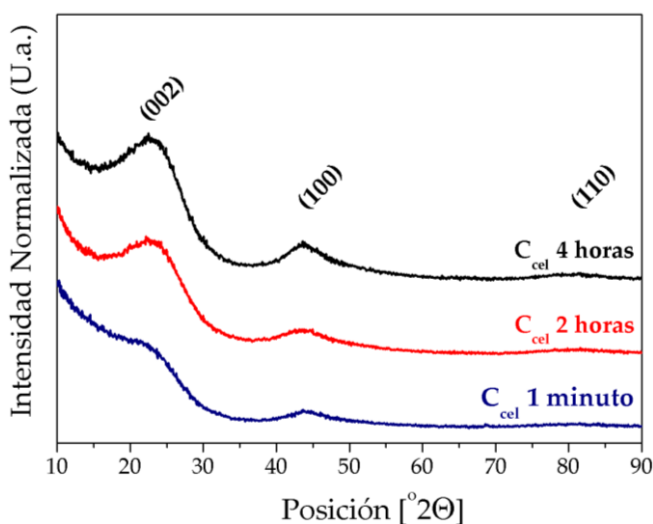


Figura 26. Difractograma de rayos x para los carbones C_{cel} obtenidos a diferentes tiempos de residencia.

Un aumento en el tiempo de residencia durante la pirólisis lleva a la generación de sólidos con un mayor orden de corto alcance, resultante en difracciones más intensas y estrechas en el difractograma de rayos x.

Este mayor orden de corto alcance con el aumento del tiempo de residencia resulta en un aumento de los parámetros de red, L_a y L_c , así como del factor de empaquetamiento R , de los materiales, **tabla 13**.

Tabla 13. Parámetros de estructura para la influencia del tiempo de residencia.

Sólido	L _a (Å)	L _c (Å)	R
C _{cel} 1 min.	20	15	1,3
C _{cel} 2 horas	22	15	1,7
C _{cel} 4 horas	26	17	1,9

Este incremento en el orden de corto alcance debería verse reflejado en una mayor estabilidad térmica del carbón resultante.

En la **figura 27** se presenta los resultados del análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno (ATD/TG) de los diferentes carbones obtenidos.

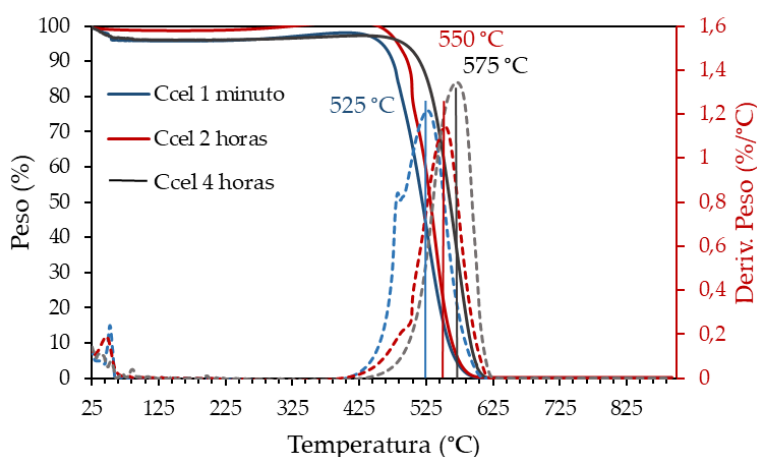


Figura 27. Análisis termogravimétrico ATD-TG en Aire (100 mL/min de flujo) con una rampa de 10 °C/min, para el efecto evaluación rampa de calentamiento.

En buena concordancia, un aumento en el tiempo de residencia de la pirólisis provoca una mayor estabilidad térmica del carbón producido. Estas evidencias experimentales, coinciden con las propuestas con anterioridad por Zorzona y cols. para otro tipo de precursor orgánico, como son los residuos sólidos municipales [72].

Como se determinó a partir del análisis próximo y elemental, el tiempo de residencia a temperaturas moderadas afecta a la aromaticidad del carbón resultante y determina además la estabilidad final del carbón. Este grado de aromaticidad y funcionalización superficial de los carbones en función de la

temperatura de pirólisis, se evaluó también mediante espectroscopía infrarroja DRIFTS, y los resultados obtenidos se muestran en la **figura 28**.

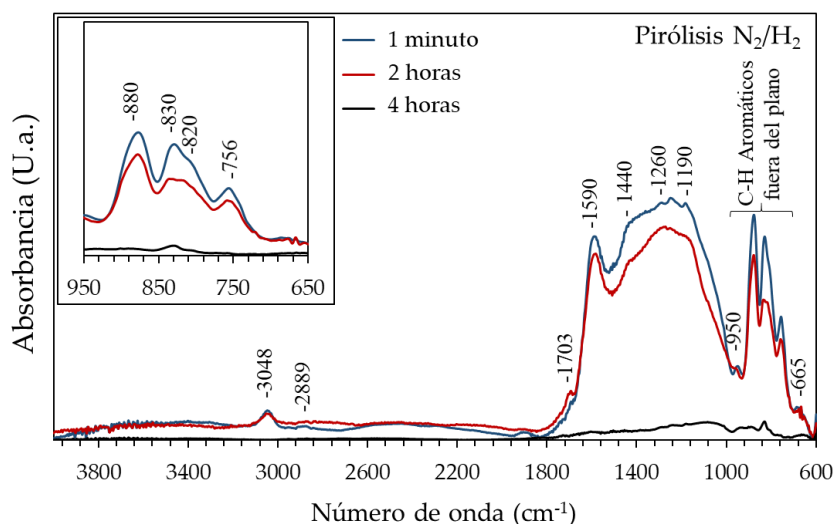


Figura 28. Espectro DRIFTS para los carbones C_{cel} obtenidos en función del tiempo de residencia.

El espectro DRIFTS confirma que un tiempo de residencia prolongado (4 horas) facilita la formación de estructuras mayoritariamente aromáticas, con la desaparición de bandas asociadas a las tensiones vibracionales de los grupos C-H alifáticos (2890 y 3050 cm⁻¹), encontradas para tiempo de residencia más cortos (1 min. y 2 h.) [69]. Como es claro en la **figura 28**, un aumento del tiempo de residencia a valores prolongados (4 h.) lleva a la pérdida de la señal infrarroja, indicando la pérdida de la funcionalización superficial en este carbón. Sin embargo, tiempos de residencia intermedios (2 h.) muestran una alta funcionalización superficial, con bandas asignadas a vibraciones de grupos C-O asociadas a las especies carbonilos (1703 cm⁻¹). Para tiempos de retención más cortos (1 min.) aparece otra banda que disminuye en intensidad para tiempos intermedios (2 h.), a 1915 cm⁻¹ asignada a la tensión vibracional de las especies C-O de grupos anhídridos/lactonas. Por otro lado, las bandas a 880 y 830 cm⁻¹, disminuyen en intensidad para tiempos de residencia de 2 h., indicando un aumento de la aromaticidad de este tipo de carbón.

Este aumento de la aromaticidad y sobre todo la disminución de la funcionalización superficial con el aumento del tiempo de residencia, tiene una fuerte influencia sobre el punto isoeléctrico de los carbones obtenidos, como se muestra en la **figura 29**, para la medida de la acidez superficial de los sólidos.

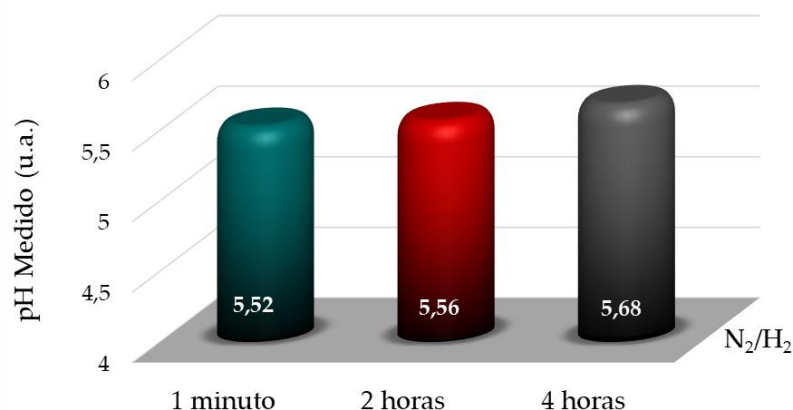


Figura 29. Punto isoeléctrico para el tiempo de residencia.

A pesar de que independientemente del tiempo de residencia utilizado, todos los carbones son ligeramente ácidos, un aumento del tiempo de residencia durante la pirólisis provoca un aumento del pH superficial hacia valores más alcalinos, indicando una menor funcionalización superficial.

Esta funcionalización superficial de los carbones se evaluó también mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS). Los espectros generales para los distintos carbones se presentan en la **figura 30** y la composición superficial derivados de ellos en la **tabla 14**.

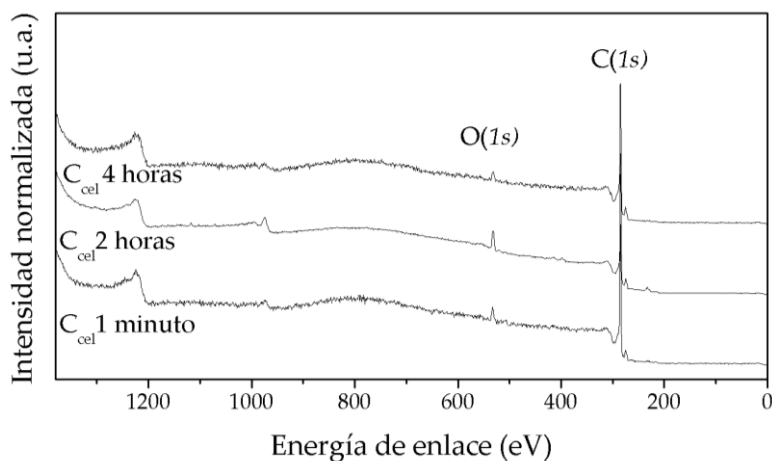


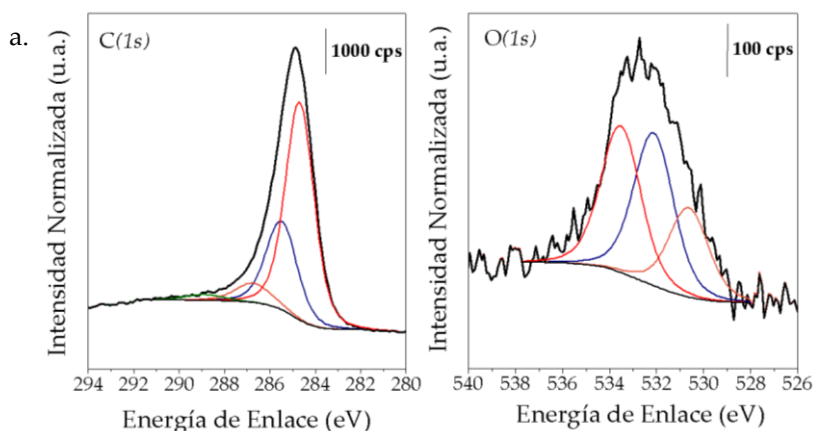
Figura 30. Espectro general XPS para los carbones en función del tiempo de residencia.

Tabla 14. Composición atómica superficial (XPS) y másica (A.E.) en función del tiempo de residencia.

Muestra	Superficial (XPS)			Másica (A.E.)		
	C % At.	O % At.	O/C	C % At.	O % At.	O/C
<i>C_{cel} 1 minuto</i>	91,27	8,73	0,096	95,6	3,64	0,038
<i>C_{cel} 2 horas</i>	93,08	6,92	0,074	95,4	1,9	0,020
<i>C_{cel} 4 horas</i>	97,31	2,69	0,028	96,9	1,88	0,019

En buena concordancia con los datos de acidez de los sólidos, la **tabla 14** evidencia que la superficie del carbón resultante pierde densidad de grupos oxigenados en superficie con el aumento del tiempo de residencia, obteniéndose menores valores de la relación atómica O/C. Por otro lado, y en comparación con la composición atómica másica calculada por análisis elemental, se encontraron mayores porcentajes de oxígeno y mayores relaciones atómicas O/C en la superficie, indicando una mayor funcionalización superficial que másica.

Los espectros XPS de los niveles energéticos de C (1s) y O (1s), deconvolucionados siguiendo el modelo propuesto en [55] y [56] respectivamente, se muestran en la **figura 31**. Un aumento del tiempo de residencia provoca un aumento en la población relativa del carbono con carácter sp^3 , lo que indica una disminución de la proporción de especies oxigenadas.



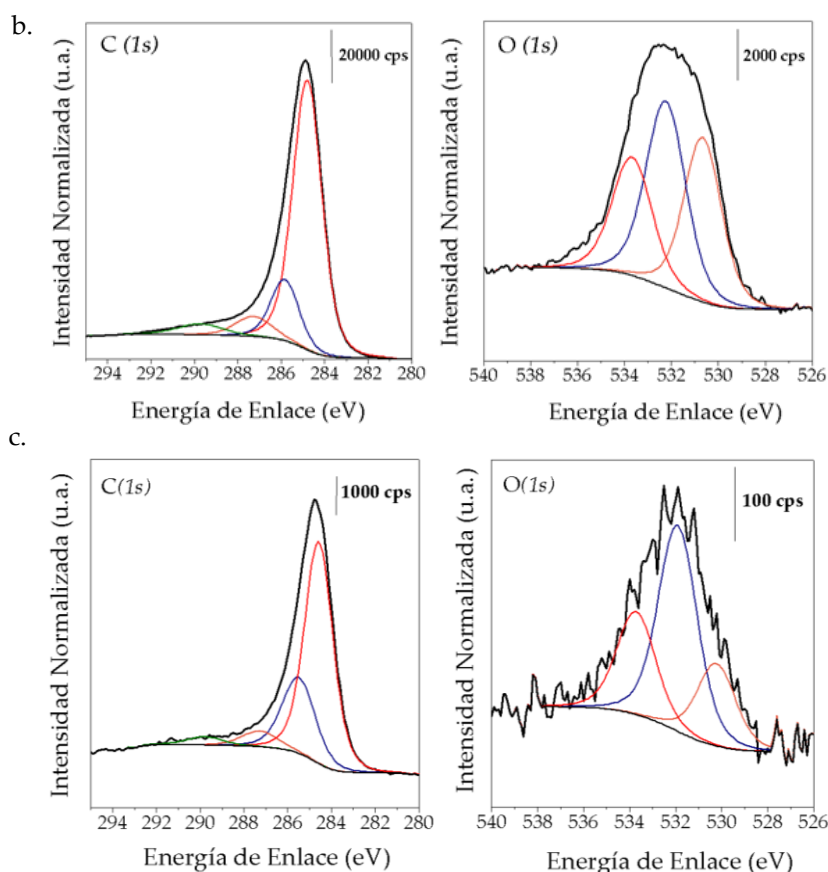


Figura 31. Espectro XPS de los niveles de energía C(1s) y O(1s) para la influencia de la rampa de calentamiento **a.** C_{cel} 1 min. **b.** C_{cel} 2 horas y **c.** C_{cel} 4 horas.

Así, como conclusiones parciales del estudio sobre celulosa microcristalina, la selección de los parámetros principales del proceso de pirólisis es determinante a la hora de obtener materiales basado en carbón con las propiedades fisicoquímicas deseadas [74].

De manera resumida y de acuerdo con Lua y cols. [75], se puede concluir que en el proceso de pirólisis, la temperatura máxima de calentamiento (T_{MAX}) presenta una influencia notable sobre las propiedades fisicoquímicas del carbón resultante. Mediante el control de la temperatura de pirólisis se pueden generar carbones con un mayor orden y estabilidad térmica, mayor funcionalización superficial y propiedades texturales desarrolladas. El uso de

temperaturas intermedias (700 °C), favorecen la obtención de carbones con buenas propiedades fisicoquímicas para su uso como soportes catalíticos.

En segundo lugar, el tiempo de residencia (T_R) es el que presenta un mayor impacto sobre las propiedades del carbón obtenido. De manera general, tiempos de residencia prolongados (próximos a las 2 h.) favorecen el desarrollo de las propiedades texturales, manteniendo en gran proporción la riqueza de grupos funcionales oxigenados en superficie.

La atmósfera de reacción (A_R), presenta de la misma manera una clara influencia sobre el carbón resultante. Atmósferas reductoras (N_2/H_2) durante la pirólisis promueven la generación de carbones más estables térmicamente.

Por último, la velocidad de calentamiento no modifica de forma significativa las propiedades texturales del carbón obtenido ni tampoco sus propiedades fisicoquímicas. Es por ello, por lo que rampas de calentamiento intermedias (10°C/min) han sido seleccionadas para la obtención de carbones con propiedades texturales óptimas en su aplicabilidad como soportes catalíticos.

Estas condiciones seleccionadas como adecuadas (700°C, 2 h., N_2/H_2 y 10°C/min) serán extrapoladas al uso de sarmiento de vid como biomasa residual a pirolizar. Todo este proceso será detallado en el siguiente apartado.

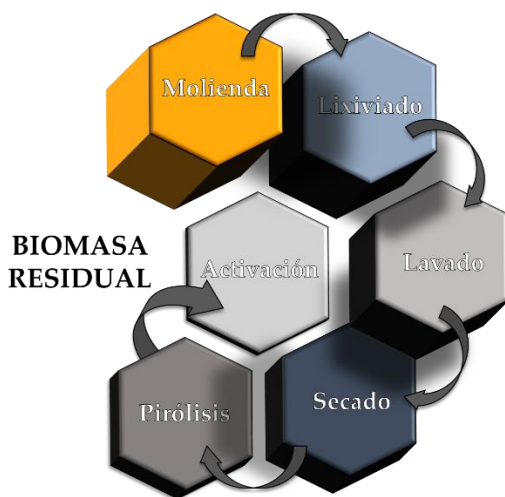
3. Sarmiento de vid, ejemplo de biomasa residual como materia prima para producir biocarbones.

Los sarmientos de vid utilizados en esta tesis doctoral provienen de Aragón, en concreto, de la poda de los años 2014-2015 que fueron cedidas por la bodega Viñas del Vero S.A., de la localidad de Barbastro (Huesca).

Cómo convertir este residuo lignocelulósico en un material de carbón sólido con propiedades óptimas para su empleo como soporte catalítico, es el trabajo que será detallado en esta sección del manuscrito.

Primero de todo, los residuos derivados de biomasa lignocelulósica, suelen ser materiales poco densos, por lo que en consecuencia son difícil de transportar y manipular. En base a los problemas encontrados para su manipulación y tratamiento se ha adaptado un protocolo experimental diseñado para el tratamiento de biomasa residual lignocelulósica, para el caso del sarmiento de vid.

El protocolo de trabajo detallado se encuentra resumido en la **Esquema 2**.



Esquema 2. Diagrama de proceso propuesto para el aprovechamiento de biomasa residual.

Como se muestra en el **esquema 2**, este protocolo comienza con una etapa de molienda, para conseguir una mayor homogenización del residuo a tratar, y facilitar el proceso de manipulación a escala laboratorio.

La segunda de las etapas, consiste en un proceso de lixiviado de la carga mineral o desmineralización. Al ser un residuo natural, este tipo de materiales presentan elevadas cargas minerales, que deben ser retiradas antes del proceso termoquímico posterior.

La tercera y cuarta etapas del proceso son una etapa de lavado, posterior al proceso de desmineralizado para eliminar posibles compuestos que hayan quedado absorbidos en la biomasa residual y su correspondiente etapa de secado, para retirar la mayor parte de la humedad obtenida en el proceso de lavado.

La quinta fase del protocolo consiste en la etapa termoquímica, que en nuestro caso será una pirólisis de la biomasa molida y desmineralizada, para la obtención del biocarbón resultante.

Por último, se finaliza con una etapa de activación, tanto química como física, para conseguir el desarrollo de las propiedades fisicoquímicas del carbón.

Este protocolo adaptado, será modificado en base a la reducción de costes económicos y energéticos con la implantación de procesos en una sola etapa, que serán detallados más adelante.

3.1. Caracterización de la materia prima.

En este primer apartado, se realizará un estudio resumido sobre la caracterización de la biomasa residual, sarmiento de vid. Una característica importante de este tipo de materiales, que les hace bastante atractivos para sus aplicaciones industriales, es el bajo contenido de azufre residual tras el proceso de pirolizado, inferior al 0,01% [76]. Los carbones biomásicos derivados de sarmiento de vid, poseen bajos contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, aunque como veremos más adelante, esto podría modificarse según los parámetros utilizados en el proceso termoquímicos el tratamiento previo realizado etc..., **tabla 15**.

Ha sido previamente publicado que carbones derivados de fuentes de biomasa residual, como el sarmiento de vid, poseen porcentajes pobres de carbono, debido a la alta carga mineral que poseen, e igualmente, el contenido de hidrógeno es bajo, lo que lleva hacia relaciones H/C muy bajas, características de carbones mayoritariamente aromáticos [77]. Aunque esto no ha sido profundamente discutido en la literatura, [8] los carbones procedentes de residuos agrícolas como el sarmiento de vid contienen también un elevado porcentaje de nitrógeno, debido a los procesos de fijación de nitrógeno de los suelos, fertilizantes de nitrato y otros aditivos utilizados durante el riego y el mantenimiento.

Dado su carácter natural y de manera general, la materia lignocelulósica derivada de la biomasa residual contienen un alto contenido de cenizas con valores de hasta el 20% en peso [78]. Aunque y como es obvio, estas cantidades varían mucho de una muestra a otra dependiendo de factores como la especie vegetal, y la parte de la biomasa de la que deriva, de las condiciones de cultivo empleadas, de los fertilizantes y químicos utilizados, del tiempo de cosecha, del suelo, etc.

La materia mineral presente en este tipo de biomasa, está constituida por elementos mayoritariamente alcalinos y alcalinotérreos, siendo los principales Al, Fe, P, Si, K, Ca y Mg [79], aunque también se pueden encontrar otros elementos traza en cantidades variables [80]. La materia mineral puede presentarse en su forma elemental o formando óxidos, sales, sulfatos o carbonatos estables [81,82]. En concreto las especies inorgánicas encontradas en residuos procedentes de sarmiento de vid, han sido previamente estudiados y se encuentran en la **tabla 15** [76].

Tabla 15. Composición materia mineral en sarmiento de vid reportado en la bibliografía [76].

<i>Materia Mineral</i> (%p/p cenizas)	<i>Especie inorgánica</i>	<i>Carga mineral</i> (%p/p)
<i>Ca</i>	CaO	58,3 ± 0,25
<i>K</i>	K ₂ O	18,4 ± 0,12
<i>Mg</i>	MgO	6,66 ± 0,14
<i>Si</i>	SiO ₂	5,73 ± 0,08
<i>Fe</i>	Fe ₂ O ₃	3,51 ± 0,11
<i>Al</i>	Al ₂ O ₃	2,57 ± 0,07
<i>P</i>	P ₂ O ₅	1,24 ± 0,04

Poniendo en contexto lo ya conocido para otras materias biomásicas, procedimos a evaluar la carga mineral en el sarmiento de vid, encontrando valores parecidos a lo reportado en la bibliografía [76]. Tanto el análisis próximo como la composición química del carbón procedente de la pirólisis de sarmiento de vid se detallan en la **tabla 16**.

Tabla 16. Análisis Próximo y FRX del sarmiento de vid.

<i>Análisis Próximo</i> (%p/p base seca)	<i>Sarmiento de vid</i>
% Humedad	8
% Volátiles	74,2
% Cenizas	1,1
% Carbono fijo	24,7
<i>Materia Mineral</i> (%p/p de cenizas) ^a	
<i>Ca</i>	40,7
<i>K</i>	19,8
<i>Mg</i>	2,5
<i>Fe</i>	2,8
<i>P</i>	1,7
<i>Si</i>	1

^a Representados sólo los componentes con concentración superior al 1%.

De esta manera, según lo encontrado mediante el análisis próximo se estimó el porcentaje en peso en base seca de cenizas en el 1,1%. El sarmiento de vid, presenta un 8% de humedad y un 74,2% de materia volátil. El carbono fijo fue calculado por diferencia y establecido en el 24,7%, acorde a lo presentado con

anterioridad, el porcentaje de carbono fijo es extremadamente bajo debido su alto contenido en materia mineral, **tabla 16**.

El difractograma de rayos x del sarmiento de vid sin tratar, **figura 32**, muestra los picos de difracción característicos de la celulosa, polímero mayoritario de su composición química. Otras especies inorgánicas derivadas de su carga mineral, como CaO , K_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 o P_2O_5 no se encontraron en el diagrama de difracción, probablemente debido a su baja concentración, o a su baja cristalinidad, inferior al límite de detección del equipo.

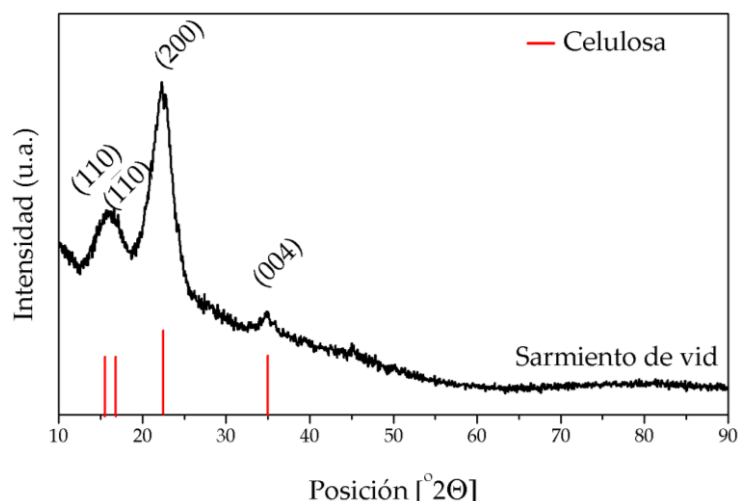


Figura 32. Difractograma de rayos x de sarmiento de vid.

Adicionalmente, la materia mineral presente en la biomasa residual puede ser un factor importante en la distribución y las propiedades de los productos generados durante la pirólisis, mediante reacciones por ella catalizadas [85,86]. Es por esto, por lo que estas cantidades elevadas y sobre todo variables de materia mineral podrían complicar el proceso de pirolizado llevando hacia reacciones secundarias, por lo que un pretratamiento de la biomasa residual para su eliminación será necesario, para tener un mayor control del proceso termoquímico final.

La materia lignocelulósica procedente de biomasa residual generalmente requiere de algún tipo de tratamiento previo antes de su procesamiento termoquímico. El objetivo de este pretratamiento suele ser modificar o incluso destruir las estructuras lignocelulósicas para mejorar la eficiencia de la pirólisis. Este proceso se puede realizar de cinco maneras diferentes, definiéndose cinco categorías principales. Así generalmente se aplica un pretratamiento físico, por

ejemplo, molienda, debido a que la biomasa en general es un conductor térmico muy pobre y un gradiente mayor de temperatura a través de las partículas influenciaría el mecanismo de la pirólisis [85]. Xue y cols determinaron que un menor tamaño de partícula inicial de la biomasa conduce hacia una mejor transferencia de calor a través de las partículas y hacia un mayor rendimiento de la fracción líquida en detrimento de la fracción sólida [86]. Un tratamiento térmico, como por ejemplo un secado previo a la pirólisis, llevaría a incrementar la eficiencia energética del proceso de pirólisis, y en consecuencia a mejorar la calidad del carbón final.

Por otro lado, un pretratamiento con agentes químicos, tales como ácidos, fuertes o débiles, bases o líquidos iónicos, puede ser también realizado previamente a la pirólisis para disminuir la cantidad de materia mineral presente en este tipo de biomasa lignocelulósica, dado que, como ya se ha apuntado, la presencia de esta materia mineral, como sales de metales alcalinos (Na, K, etc...) y alcalinotérreos (Mg, Ca, etc...), pueden alterar el mecanismo del proceso de pirólisis [87,88].

Así, la presencia de potasio en la materia mineral promueve catalíticamente la formación de compuestos de bajo peso molecular y suprime la formación de levoglucosano durante la pirólisis de celulosa [89]. Por otro lado, y atendiendo a la formación del carbón biomásico, la presencia de cationes, que actúan como catalizadores, inducen la fragmentación de los monómeros de biomasa en lugar de la despolimerización, favoreciendo la formación de carbón o fase sólida y disminuyendo los rendimientos hacia la generación de bio-aceite o fase líquida [90-92].

Esta problemática, se resuelve realizando un lavado de la biomasa, previa a la pirólisis para retirar la materia mineral, ya sea mediante tratamiento con agua caliente, o con tratamientos con una base o un ácido. De manera general, el lavado con agua caliente se utiliza para eliminar la suciedad y la materia mineral disponible en la superficie de las partículas de biomasa durante la recolección, transporte y almacenamiento de biomasa. Sin embargo, la mayoría de la carga mineral se encuentran encapsulados dentro de la matriz lignocelulósica, lo que dificulta la accesibilidad para su lavado. Es por esto, por lo que se emplea mayoritariamente un tratamiento ácido o básico, con el que se llega a destruir la estructura lignocelulósica de la biomasa facilitando el proceso de lavado. Ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico o el

ácido fluorhídrico han sido utilizados para reducir aún más el contenido de materia mineral [93].

Igualmente, cualquier proceso de pretratamiento anterior combinado también podría llevarse a cabo para dirigir el rendimiento hacia la fase deseada, en nuestro caso la formación de carbón biomásico [94].

Atendiendo a la presentado con anterioridad y basándonos en los estudios previos presentados en la bibliografía, a efectos de mejorar el rendimiento hacia el carbón vegetal, decidimos trabajar con el sarmiento de vid, picado previamente a tamaños entre 0,1 y 1 cm de diámetro y 1 y 3,4 cm de longitud, sin usar ningún paso de tamizado posterior. La razón de tal elección en el tamaño de partícula es dirigir el rendimiento hacia el aumento en la producción de carbón vegetal con un mayor contenido de carbono fijo, mediante el uso de partículas relativamente grandes [95].

4. Desmineralización de la biomasa residual y aplicabilidad de las condiciones de pirólisis optimizadas sobre el sarmiento de vid.

Como norma general, la desmineralización de materiales sólidos se realiza mediante la lixiviación de la fase sólida no deseada. La lixiviación es un tipo de extracción líquido-sólido por la cual una fracción soluble (lixiviado o soluto) se elimina parcial o totalmente de una fase sólida insoluble y permeable mediante el uso de un lixiviante líquido. Primero, el solvente debe ponerse en contacto con la superficie de la fase sólida.

Una vez que hay interacción íntima, el solvente invade el sólido y penetra en los poros por difusión, disolviendo el lixiviado. Finalmente, el soluto se difundirá a la superficie y se transferirá a la solución, lo que resultará en la separación de los componentes del sólido [96].

En la **Fig. 33** se presenta un diagrama esquemático del procedimiento de desmineralización.

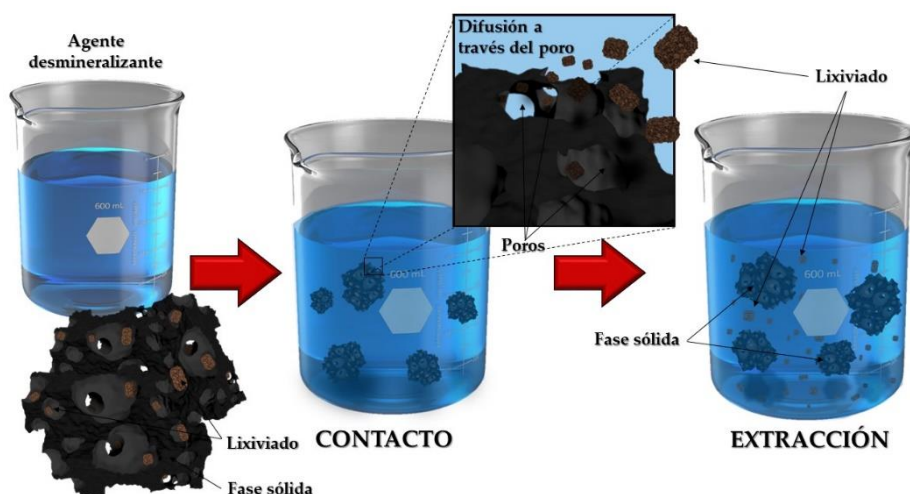


Figura 33. Esquema representativo del mecanismo de desmineralización.

Atendiendo a lo reportado en la bibliografía, se realizó una desmineralización ácida, usando ácido nítrico como agente lixiviante, en una concentración 6 Molar. Se usó una relación en peso sarmiento de vid:disolvente de 1:6. Típicamente, se colocaron 100 gramos de sarmiento de vid en 600 gramos de disolución 6 M de HNO_3 . El tamaño de partícula se controló tamizando el sarmiento de vid por debajo de 200 μm . de diámetro. Por otro lado, y acorde a

lo establecido por Mourant y cols. para la mayor parte de la biomasa lignocelulósica [97], se trabajó a temperatura ambiente, durante un tiempo total de lixiviación de 30 minutos, con agitación constante, como se muestra en la tabla resumen de condiciones.

Tabla 17. Resumen condiciones de desmineralización y pirólisis.

<i>Parámetros de desmineralización</i>	
<i>Agente lixivante</i>	HNO ₃
<i>[Agente lixivante] (M)</i>	6
<i>Modo de trabajo</i>	Batch
<i>Relación Agente lix./biomasa (% p/p)</i>	6
<i>Tiempo (min)</i>	30
<i>Temperatura (°C)</i>	30
<i>Agitación (rpm)</i>	546
<i>Parámetros de la pirólisis</i>	
<i>Temperatura T_{max} (°C)</i>	700
<i>Tiempo de residencia (h)</i>	2
<i>Atmósfera de pirólisis</i>	H ₂ :N ₂
<i>Velocidad de calentamiento (°C/min)</i>	10

Para asegurarnos que no quedan restos de residuos no deseados sobre nuestra biomasa, una vez tratada, la materia lignocelulósica fue lavada a vacío en un embudo Buchner con agua destilada hasta pH neutro de las aguas de lavado.

Tras el proceso de desmineralizado, se pirolizó el sólido resultante en las condiciones de pirólisis “estándar” optimizadas para la celulosa microcristalina. El carbón resultante se comparó con el obtenido al piralizar el sarmiento de vid sin desmineralizar, a fin de evaluar la influencia del tratamiento.

Los carbones generados presentan un mayor rendimiento hacia carbón comparado con los sólidos obtenidos a partir de la pirólisis de celulosa. Esto es lógico, dada su naturaleza biomásica compuesta, además de celulosa, de hemicelulosa y lignina, biopolímeros más ramificados que otorgan un mayor porcentaje de carbono final que la celulosa microcristalina.

Por otro lado, el proceso de desmineralización provoca una mejora en el rendimiento hacia carbón, debido a que se eliminó la presencia de carga mineral durante la pirólisis que pudiera estar catalizando procesos de gasificaciones parciales, **tabla 18**.

A su vez, el análisis elemental evidenció que los carbones resultantes tras el proceso de desmineralización presentaban un mayor porcentaje de carbono, nitrógeno e hidrógeno, y un mayor porcentaje de oxígeno, aunque éste, al ser calculado por diferencia, está relacionado con la pérdida del contenido mineral.

Tabla 18. Análisis Próximo, Elemental y FRX del carbón procedente de la pirólisis de sarmiento de vid y desmineralizado.

<i>Análisis Próximo (%p/p base seca)</i>	Csar de vid	Csar desmineralizado
% Humedad	6,3	6,4
% Volátiles	76	49,6
% Cenizas	7,3	0,2
% Carbono fijo	16,7	50,2
<i>Análisis Elemental (% p/p)</i>		
C	74,4	81,6
H	0,5	0,8
N	0,4	1,4
O ^a	24,7	16,3
O/C	0,332	0,200
H/C	0,007	0,009
<i>Rendimiento hacia el carbón</i>	22,1	25
<i>Materia Mineral (%p/p de cenizas)^a</i>		
Ca	59,5	5,6
K	28,8	6,2
Mg	3,6	0,4
Fe	4,1	2,3
P	2,4	82,7
Si	1,5	2,8

^aCalculado por diferencia.

El análisis por FRX de la carga mineral tras el proceso de desmineralización, **tabla 18**, puso de manifiesto que se ha conseguido eliminar casi un 97% de la materia mineral de partida, reduciendo el porcentaje de ceniza en un 7,1% en peso en el carbón vegetal obtenido.

Como se indicó con anterioridad, otra de las ventajas de realizar el tratamiento antes de la pirólisis es la reducción de las reacciones secundarias durante el proceso de pirólisis, que puedan llevar hacia gasificaciones parciales

aumentando el porcentaje de materia gaseosa frente a la sólida. Como indica el análisis próximo del sólido desmineralizado, **tabla 18**, tras el proceso de desmineralización el carbón obtenido presenta un menor porcentaje de materia volátil (26,4% menos) y por consiguiente un mayor porcentaje de carbono fijo, aumentando éste en casi un 31%.

Igualmente, y como muestran los resultados de fluorescencia de rayos x, el proceso de desmineralización eliminó la mayoría de alcalinos y alcalinotérreos (Ca, K, Mg). Sin embargo, el tratamiento ácido disminuyó en una menor proporción el contenido en hierro, mientras que el contenido de silicio fue modificado ligeramente y el de fósforo, prácticamente se mantuvo inalterado.

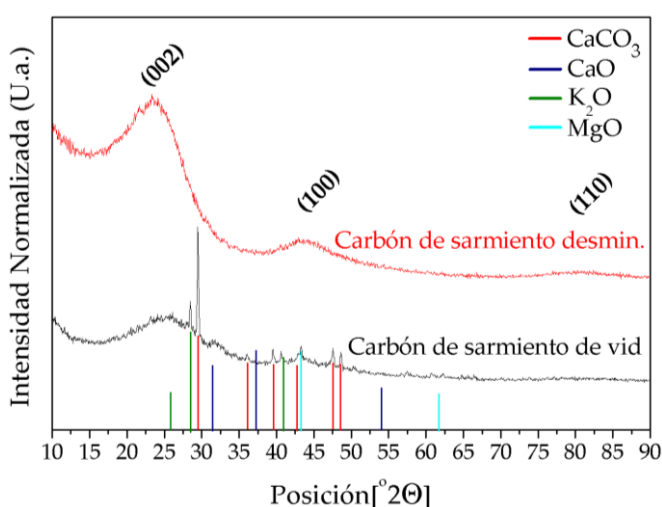


Figura 34. Difractograma de rayos x del carbón de sarmiento de vid sobre el proceso de desmineralización.

El difractograma de rayos x del sarmiento de vid sin tratar, **figura 34**, muestra la presencia de dos especies inorgánicas distintas de calcio, Carbonato cálcico (Calcita, ICSD 01-086-2334, R-3c) y óxido de calcio (Cal, ICSD 00-037-1497, Fm-3m). Además, se detecta la presencia de óxido de potasio (I) (ICSD 00-010-0235, Fm-3m) y óxido de magnesio (II) (Periclase ICSD 01-087-0653, Fm-3m). Otras especies minoritarias como Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 o P_2O_5 no se encontraron en el diagrama de difracción, probablemente debido a su baja concentración, inferior al límite de detección del equipo.

Por otro lado, el difractograma de rayos x del carbón resultante del proceso de desmineralización, **figura 31**, no muestra picos de difracción de las especies de calcio, magnesio, potasio y hierro que se encontraban en el sólido sin

desmineralizar. Esto puede ser debido a que el propio proceso de lixiviado ha reducido tanto la materia mineral que se ha quedado por debajo del límite de detección, o simplemente porque el propio proceso haya llevado hacia una amorfización de estas especies, provocando un ensanchamiento de los picos que hace que no sean visibles en el espectro de difracción.

De la misma manera, se pudo comprobar que el carbón obtenido tras el proceso de desmineralizado es un carbón más cristalino, con picos de difracción más estrechos e intensos.

Otro factor importante dada la aplicabilidad que se le está buscando a este tipo de materiales, es su estabilidad térmica. Ha sido previamente reportado que materiales lignocelulósicos pretratados mediante lixiviación ácida se muestran térmicamente más estables, dada la disminución de materia mineral que puedan catalizar procesos de descomposición durante la pirolisis [98].

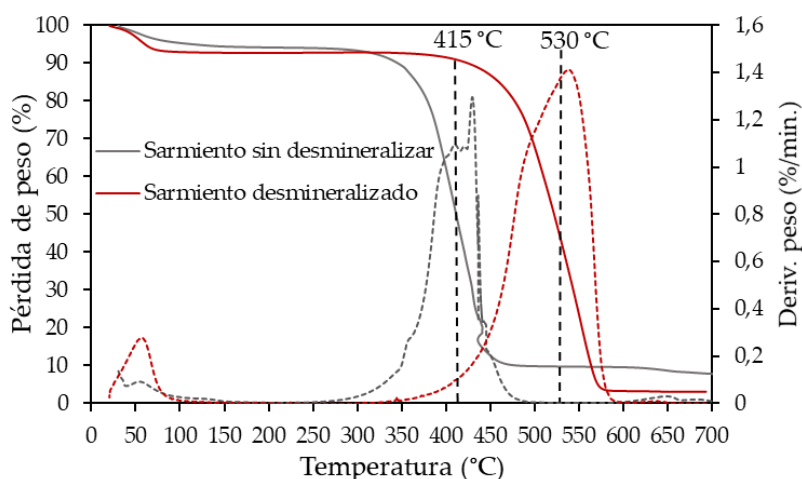


Figura 35. Análisis termogravimétrico ATD-TG en aire (100 mL/min) del carbón de sarmiento de vid en función del proceso de desmineralización (rampa: 10 °C/min).

Como se muestra en la **Figura 35**, para el análisis termogravimétrico en aire, ambos materiales presentan dos eventos de pérdida de peso, uno a baja temperatura (en torno a 100 °C) asociado a la pérdida de humedad en el material, y otro, próximo a 415 °C, para el carbón biomásico proveniente de sarmiento sin desmineralizar y a 530 °C, para el carbón de sarmiento desmineralizado, asociados al proceso de combustión del carbón. Este aumento

en más de 100 °C en la temperatura de combustión del carbón indica una mayor estabilidad térmica frente a tratamientos térmicos oxidantes e inertes [98].

La modificación del residuo carbonoso para generar un mayor orden estructural lleva consigo asociado una pérdida de las propiedades texturales. Como se muestra en la **figura 36**, para el carbón obtenido de sarmiento de vid, nos encontramos una isoterma de absorción tipo I, características de sólidos microporosos al igual que pasaba en los carbones producidos a partir de celulosa microcristalina.

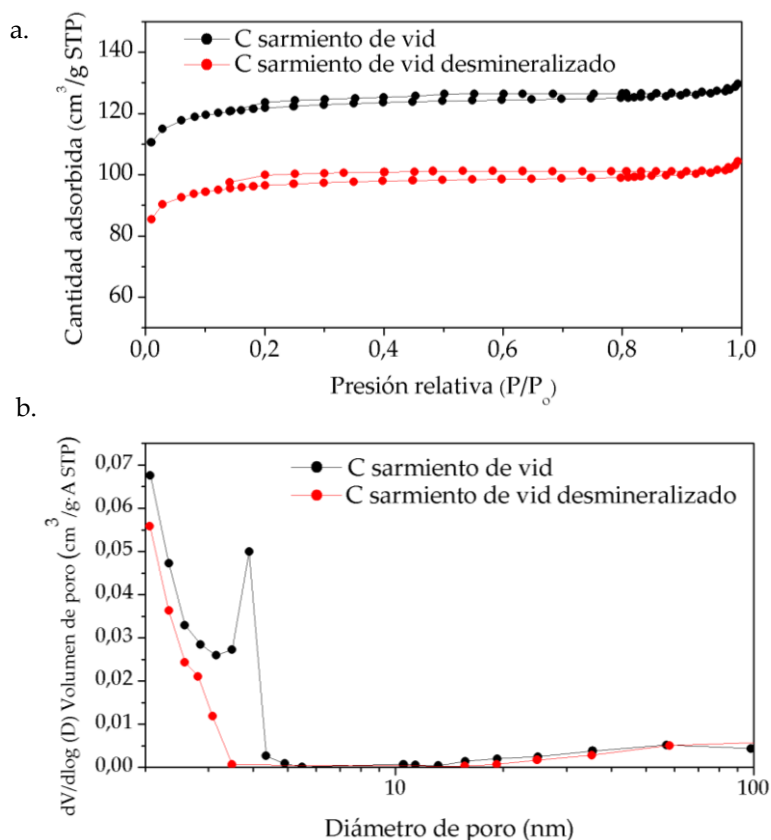


Figura 36. a. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y **b.** Distribución del tamaño de poro promedio.

Dado que este tipo de sólidos son mayoritariamente microporosos, se midieron las isothermas de adsorción usando dióxido de carbono, en vez de nitrógeno, para una mayor precisión, **tabla 19**.

Tabla 19. Propiedades texturales del carbón de sarmiento desmineralizado.

<i>Propiedades texturales</i>	S_{BET} (m ² /g)	S_{externa} (m ² /g)	Microp. (%) ^a	V_{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>C_{sar} sin desmineralizar</i>	520	43	91,7	0,074	1,9
<i>C_{sar} desmineralizado</i>	325	44	86,5	0,022	1,9

^aCalculado aplicando el método Dubinin-Radushkevich para sólidos microporosos.

El proceso de desmineralización llevó a la disminuyó tanto de la superficie BET, como edl porcentaje de área microporosa, y el volumen de poro del carbón resultante tras el proceso de pirólisis, lo que indicaría una mejoría en los procesos de gasificaciones parciales que llevaría a la disminución del área microporosa, y del volumen de poro.

Por otro lado, y a fin de evaluar las propiedades ácido/básicas de la superficie de estos carbones, se midió el punto isoelectrico de ambas muestras, encontrándose una severa caída en el pH de la superficie tras el proceso de desmineralizado. El carbón obtenido a partir del sarmiento de vid previo a la desmineralización contiene una elevada carga mineral, que otorga una carga residual superficial positiva que lleva hacia pH alcalinos en superficie, entorno de 9,84, mientras que el pH de los carbones obtenidos tras el proceso de desmineralizado disminuye hasta 5,64, indicando el proceso de desmineralizado satisfactorio.

El carbón de sarmiento de vid en estas condiciones es un carbón amorfo con una funcionalidad generada, como muestra el espectro DRIFTS de la muestra, **figura 37**.

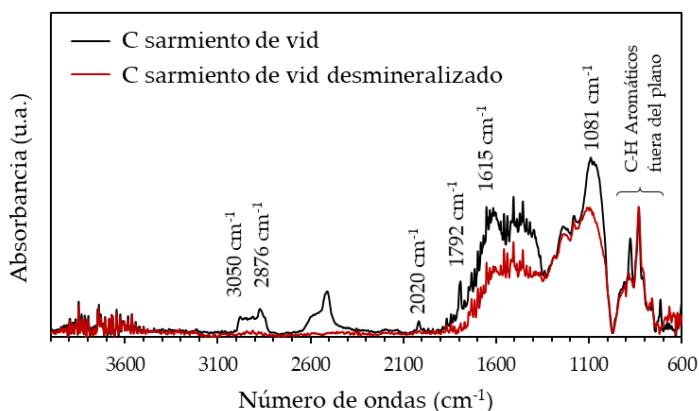


Figura 37. Espectro DRIFTS para el C sar sobre el proceso de desmineralización.

El espectro DRIFT del carbón generado tras la desmineralización muestra una caída significativa de la banda a 3050 cm^{-1} asignada a las tensiones vibracionales de los grupos CH aromáticos [50]. De la misma se produce una caída significativa de la banda situada a 2876 cm^{-1} adscrita a las tensiones vibracionales de los enlaces CH alifáticos [50]. Ambos carbones presentan una contribución débil a 3350 cm^{-1} atribuido a los grupos hidroxilo de los hidróxilos fenólicos o hidroxilos de alquilo (peroxídico) [51]. Para el carbón sin desmineralizar, aparece una banda ancha con un máximo a 2500 cm^{-1} , que no ha sido asignada, probablemente proceda de los restos de carga mineral tan elevados que presenta esta muestra, que tras el proceso de desmineralizado desaparece, no estando en el espectro del carbón desmineralizado, **figura 37**. No se encontraron modificaciones significativas de la banda de adsorción a 1703 cm^{-1} asignada a la concentración de grupos C=O de las especies carbonilo [52]. La banda de absorción a 1081 cm^{-1} corresponde a cenizas en el carbón [99], la cual disminuye significativamente tras el proceso de desmineralización, sugiriendo el éxito del proceso. En definitiva, y aunque la intensidad de ambos espectros es débil, los resultados de la espectroscopia infrarroja, muestran una pérdida de la carga mineral tras el proceso de lixiviación, indicando un resultado satisfactorio para el proceso de desmineralizado.

Como se ha mostrado durante estos apartados, los carbones vegetales obtenidos de la pirólisis en estas condiciones del sarmiento de vid no poseen propiedades texturales avanzadas para su empleo como soporte catalítico. Por tanto, se requiere que tanto la superficie específica como el tamaño y volumen de poro del material deben de ser mejorados, así como también debe incrementarse la funcionalización de la superficie carbonosa, que se ha mostrado escasa.

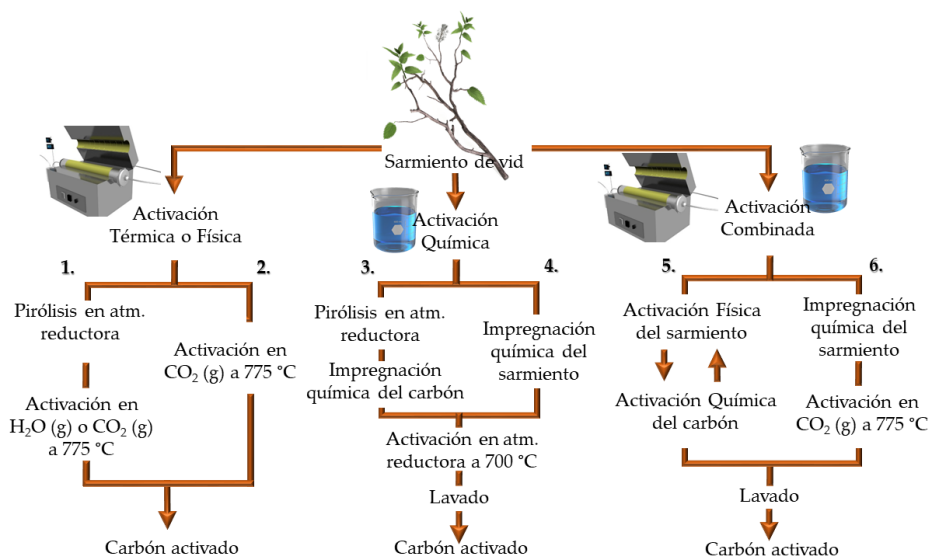
Estas características hacen necesaria una etapa de activación posterior, para potenciar este tipo de propiedades en el sólido resultante.

5. Activación del biocarbón.

Como se ha mostrado en el apartado anterior, la pirólisis del sarmiento de vid, desmineralizado o no, produce carbones con propiedades texturales pobres. Los poros formados pueden estar parcialmente cubiertos o rellenos de residuos de la pirólisis, como por ejemplo los bioaceites y requieren activación posterior para desarrollar las características específicas de los carbones activados.

Comúnmente, existen dos métodos para la activación de materiales carbonosos, la activación térmica o física y la activación química. Además, el uso de activación combinada (química y física) es también una alternativa cada vez más empleada, sobre todo a nivel industrial, para aumentar las propiedades texturales de los carbones y crear una porosidad jerarquizada.

Los procesos de activación propuestos en esta memoria para la obtención de carbones activados a partir de sarmiento de vid, se representan mediante en el **Esquema 3**.



Esquema 3. Diagrama de flujo para la activación de carbón obtenido a partir de sarmiento de vid.

Así de izquierda a derecha en el esquema, se encuentran la activación térmica o física, con dos procedimientos diferentes de ejecución. La ruta 1, contempla la activación térmica en dos etapas o escalada, en la que, en una primera etapa, se realiza la pirólisis del sarmiento de vid en condiciones estándar, y en una segunda etapa se realiza la activación del carbón obtenido en la primera etapa,

para la obtención del carbón activado. La ruta 2, muestra una activación térmica en una etapa o directa, en la que el sarmiento de vid, es directamente activado a alta temperatura (775 °C) en presencia del agente oxidante, obteniendo el carbón activado en una única etapa térmica, con el consecuente ahorro económico y energético.

La columna central del esquema, engloba la activación química, diferenciando igualmente dos rutas distintas de procedimiento. Para la ruta 3 del esquema, la activación química se realiza en dos etapas, en donde al igual que en la ruta 1, la primera etapa es la etapa de pirólisis para la obtención del carbón, y en una segunda etapa se impregna el carbón con el agente activante y se activa a alta temperatura. Por último, para obtener el carbón activo, se debe lavar el carbón tras el proceso de activación. La ruta 4 del esquema muestra por el contrario una activación química en una sola etapa, en donde el sarmiento de vid es impregnado con el agente activante antes de la pirólisis, y posteriormente se activa a alta temperatura (700°C), con el correspondiente proceso de lavado tras la activación. Con esto conseguiríamos el carbón activo en una sola etapa.

De la combinación de ambas, nace la activación combinada (columna derecha del **esquema 3**). De la misma manera, existen dos modos de operación distintos para realizar la activación combinada. Así en la ruta 5, se propone la activación combinada en donde en una primera etapa, se realiza la activación física del sarmiento de vid, y en una segunda etapa, se realiza la activación química.

Y en la ruta 6, se propone la ruta inversa en donde en una primera etapa se realiza la activación química y en una segunda etapa se realiza la activación física. Ambas rutas precisan de una etapa de lavado posterior, para la obtención del carbón activado.

5.1. Activación física o térmica.

Como se muestra en el **Esquema 3**, el proceso de activación física se puede realizar de dos maneras diferentes. En una primera aproximación, se puede hacer una activación por etapas, en donde en la primera etapa el sarmiento de vid se piroliza en atmósfera reductora a baja temperatura para eliminar los residuos orgánicos de bajo peso molecular y compuestos volátiles presentes en el sarmiento de vid y de esta manera mejorar la calidad del carbón resultante, y posteriormente en una segunda etapa, se realiza una gasificación parcial o controlada, usando agentes oxidantes (Vapor de agua, aire, oxígeno o CO_2) a temperaturas comprendidas entre 700 y 1100 °C, **Ruta 1** del diagrama de flujo. [100].

En este sentido y aunque se han probado otros agentes activantes físicos se eligieron CO_2 y vapor de agua debido a su eficiencia, fácil manejabilidad y bajo coste. Siguiendo este protocolo según la **ruta 1**, se generaron carbones de sarmiento por pirólisis lenta en las condiciones “estándar” a 700 °C en atmósfera de N_2/H_2 durante dos horas. 0,5 g. del carbón obtenido se introdujeron en un horno tubular para su activación física.

Para la activación física con vapor de agua, se fijó la rampa de calentamiento en 10 °C/min, y se utilizó un flujo de nitrógeno de 30 mL/min para arrastrar la corriente de agua de 1,5 g/h de agua milli-Q, evaporada a 160 °C en un evaporador externo. Para la activación física con CO_2 (g), se fijó la velocidad de calentamiento a 10 °C/min, y se utilizó un flujo de CO_2 de 30 mL/min. Ambos tratamientos se realizaron durante una hora a la temperatura deseada. De esta manera y debido a la importancia de la temperatura de tratamiento en el proceso de activación, se realizaron distintos ensayos variando la temperatura entre 700 y 800 °C en intervalos de 25 °C.

Los sólidos obtenidos se nombraron con la inicial del carbón seguido del subíndice “sar”, haciendo referencia al sarmiento de vid, seguido de la naturaleza del agente activante y la temperatura de activación. Así el carbón $\text{C}_{\text{sar}}\text{H}_2\text{O } 750\text{ °C}$, será un carbón generado de la pirólisis de sarmiento y activado con vapor de agua a 750 °C.

La evaluación de la influencia de la activación física con vapor de agua y CO_2 (g) se realizó sobre los carbones sin desmineralizar. Es por esta razón por la que el análisis de difracción de rayos x, mostrado en la **figura 38**, presenta una

diversidad de picos asociados a las diferentes especies inorgánicas de óxidos metálicos, asociados a la materia mineral presente en la biomasa residual.

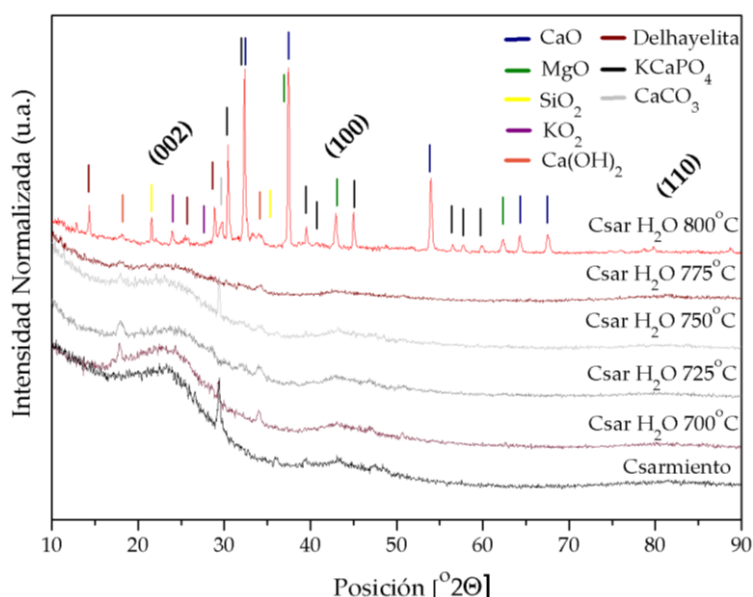


Figura 38. Difractograma de rayos x para la activación física de carbón de sarmiento de vid en H₂O(g).

Como se muestra en la **figura 38**, un aumento de la temperatura de activación, provoca una disminución de los picos de difracción correspondientes al carbón vegetal, y una mayor intensidad de picos cristalinos correspondientes mayoritariamente a especies inorgánicas de calcio, magnesio, potasio y silicio, derivadas del contenido mineral del sarmiento de vid. En este sentido se identificaron las fases: CaO (ficha ICSD: 01-077-2010, Cúbica Fm-3m), MgO (Periclase, ficha ICSD: 00-004-0829, cúbica, Fm3m), SiO₂ (Cristobalita, ficha ICSD: 00-027-0605, cúbica, Fd3m), KO₂ (ficha ICSD: 00-010-0235, cúbica, Fm3m), Ca(OH)₂ (Portlandita, ficha ICSD: 01-004-0733, Hexagonal, P-3m1), (K,Na)₁₀Ca₅Al₆Si₃₂O₈₀Cl₆·18 H₂O (Delhayelita, ficha ICSD: 00-012-0286, Ortorrónica, Pn), KCaPO₄ (ficha ICSD: 00-033-1002, Hexagonal, P-3m1) y CaCO₃ (Calcita, ficha ICSD 01-086-2334, Romboédrica, R-3c).

Esto sugiere que el aumento de la temperatura a valores superiores a 775 °C con el empleo de vapor de agua, provoca la gasificación prácticamente total del carbón, generando el crecimiento cristalino del contenido mineral del sarmiento en fases cristalinas, resultante de la oxidación/hidratación del mismo.

Los difractogramas de rayos x de los carbones activados en CO₂ (g) se muestran en la **figura 39**.

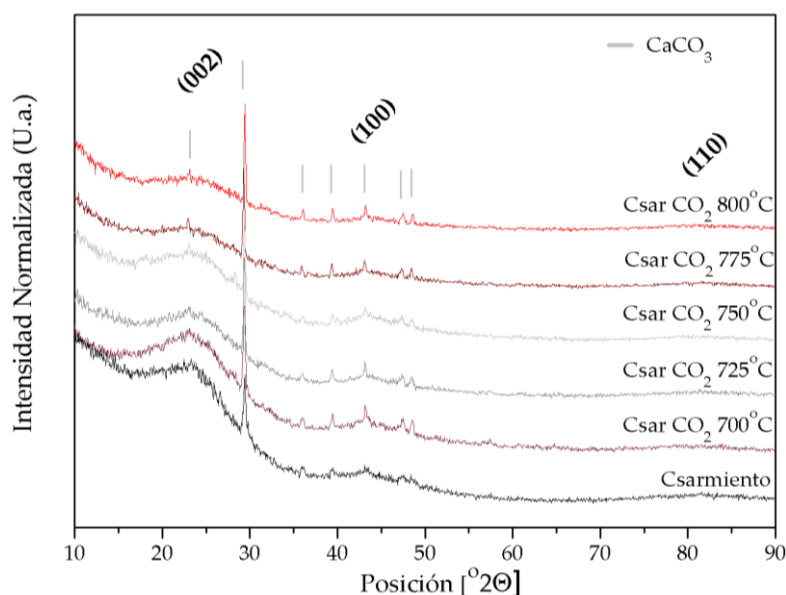


Figura 39. Difractograma de rayos x para la activación física de carbón de sarmiento de vid en CO₂(g).

Esta activación conduce a una menor degradación del carbón, dado que no se aprecia la formación de tantas fases cristalinas inorgánicas. Para todo el intervalo de temperaturas ensayados (700-800°C), únicamente se detectó la presencia de calcita, CaCO₃ (ficha ICSD 01-072-1937, Romboédrica, R-3c). Esto sugiere que el CO₂ gaseoso está carbonatando el contenido mineral de calcio presente en el carbón.

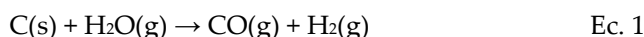
En general, un aumento en la temperatura de tratamiento con H₂O o CO₂ lleva a una mayor grafitización del soporte carbonoso, aumentando tanto el parámetro L_a como el parámetro L_c, y disminuyendo el factor de empaquetamiento R, debido a la desaparición por gasificación del soporte carbonoso, **Tabla 20**. La activación con CO₂ (g) genera una activación más moderada que la obtenida con vapor de agua, como se desprende de la menor modificación de los parámetros estructurales. Sin embargo, debido a que la mayoría de picos asociados con el carbonato de calcio, solapan con el pico {100} del carbón, no se pudo realizar una medida exacta del parámetro L_a.

Tabla 20. Parámetros de estructura del carbón para el tratamiento de activación.

<i>Muestra</i>	<i>L_a (Å)</i>	<i>L_c (Å)</i>	<i>R</i>
<i>Csar 700 °C N₂/H₂</i>	9	9	1,53
<i>Csar 700 °C H₂O</i>	16	17	1,82
<i>Csar 725 °C H₂O</i>	19	18	1,62
<i>Csar 750 °C H₂O</i>	-	19	1,56
<i>Csar 775 °C H₂O</i>	26	21	1,49
<i>Csar 800 °C H₂O</i>	-	-	-
<i>Csar 700 °C CO₂</i>	-	9	1,77
<i>Csar 725 °C CO₂</i>	-	12	1,70
<i>Csar 750 °C CO₂</i>	-	13	1,67
<i>Csar 775 °C CO₂</i>	-	14	1,6
<i>Csar 800 °C CO₂</i>	-	11	1,6

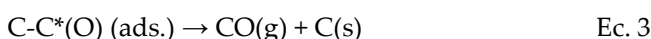
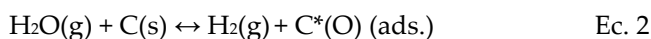
Caso peculiar es el carbón obtenido a 800 °C en la activación vapor de agua en donde el proceso de activación ha sido tan fuerte que ha llevado a la gasificación casi completa del carbón, dejando tan solo los restos inorgánicos pertenecientes a las cenizas del mismo, que no permite el cálculo de ninguno de los parámetros de estructura.

El mecanismo de activación física usando vapor de agua ha sido previamente descrito por H. Marsh [101]. Este mecanismo es provocado por la gasificación controlada del carbón, **ecuación x**:

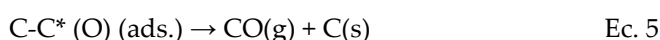
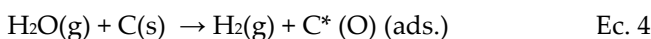


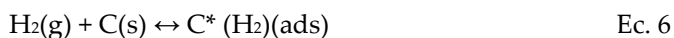
El carbón reacciona con el agua fisisorbida sobre la superficie, y es disociada según dos modelos equivalentes propuestos:

En el modelo de intercambio de oxígeno (I):



Mientras que el modelo de inhibición de hidrógeno (II):

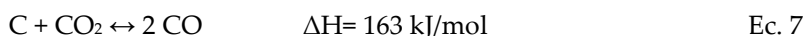




Donde C es un sitio activo de carbono, C* (O) es el complejo de la superficie del oxígeno y C (H₂) es el hidrógeno adsorbido. Ambos mecanismos implican una fase inicial de adsorción/disociación de agua en los sitios activos de las superficies de carbono, seguida de la generación de CO y H₂.

Ambos modelos se basan en la gasificación de carbón con agua para la generación de CO e H₂, por lo que cuanto mayor sea la temperatura de tratamiento o más largo sea el tiempo de tratamiento, mayor será la gasificación del mismo, por lo que bajará el rendimiento hacia el carbón y aumentará el porcentaje de carbono fijo del mismo. Dicho de otra manera, aumentará la calidad frente a la cantidad de carbón activado.

Sin embargo, el mecanismo de activación física de carbón con CO₂ se realiza a través de la reacción de desproporción de CO o reacción de Boudouard [101]. Dada la naturaleza endotérmica de la reacción de gasificación de carbón con dióxido de carbono, permite un mejor control de la misma a través de la reacción de Boudouard:



Dado que la entalpía de formación para el CO₂ es mayor que para el CO, la entropía de formación es mucho menor. Por lo tanto, de acuerdo con el diagrama de Ellingham, el total de la energía libre de formación del CO₂ por oxidación del carbón es casi constante e indiferente de la temperatura, mientras que la energía libre de formación del CO es una línea descendente. Estas dos líneas se encuentran a 700°C, y de esta forma la reacción de Boudouard implica a bajas temperaturas un equilibrio exotérmico en la formación del dióxido de carbono mientras que, a altas temperaturas, la reacción es endotérmica para la formación de monóxido de carbono.

Como se muestra en la **figura 40**, el proceso de activación empleando vapor de agua genera una pérdida de peso de carbón exponencial con la temperatura, haciendo difícil su control y reproducibilidad.

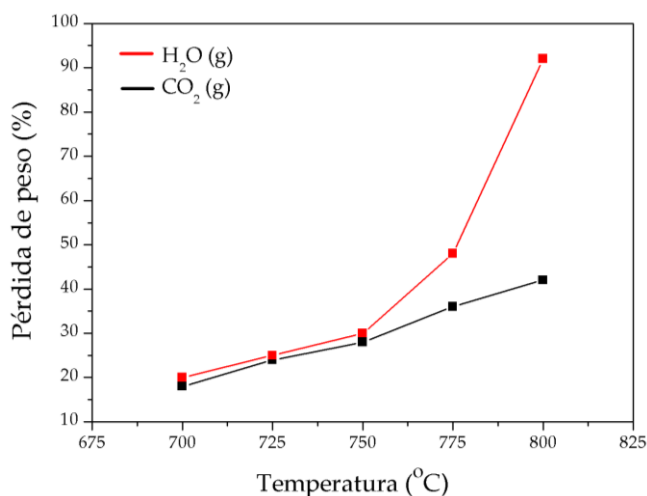


Figura 40. Pérdida de peso vs temperatura de activación.

El tratamiento con dióxido de carbono permite un mejor control de la pérdida de peso en el carbón resultante. Como se observa, ambos procesos obtienen una pérdida de peso similar, por debajo del 30%, mientras que, a porcentajes de pérdida de peso superiores, se mostró una gasificación más rápida para el empleo de vapor de agua que para el dióxido de carbono. Un efecto similar fue encontrado por F. Rodríguez-Reinoso para otros residuos de carácter biomásicos [100].

Este efecto nos llevó a descartar las muestras tratadas a la máxima temperatura donde los porcentajes de pérdida de peso eran superiores al 40%, y quedarnos con la temperatura de 775 °C, como temperatura de tratamiento superior. Es por esto por lo que se tomaron para continuar con el análisis las muestras activadas a 700 y a 775 °C.

Las isotermas de absorción-desorción de N₂ a 77 K y la distribución de tamaños promedios de poro de los sólidos activados en ambas atmósferas se muestran en la **figura 41**.

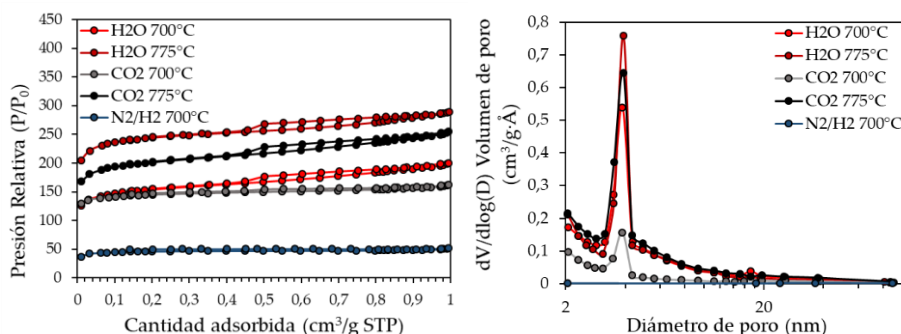


Figura 41. a. Isotherma de absorción-desorción de N_2 a 77K y b. distribución de tamaños promedios de poro para la activación física en H_2O y CO_2 .

Todos los sólidos presentan isothermas tipo I, características de materiales mayoritariamente microporosos, con una distribución de poros uniforme en torno a 3 nm. Acorde a lo encontrado en la bibliografía, con el tratamiento de activación existe un desarrollo de todos los rangos de porosidad (aunque menor para la mesoporosidad) hasta aproximadamente un 40% de pérdida de peso seguido de una clara disminución a mayores porcentajes, como se describe para otros materiales carbonosos [102].

Para ambos tratamientos de activación, las isothermas de adsorción son similares a bajas temperaturas. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta, las isothermas de los sólidos activados con vapor de agua exhiben unas rodillas más abierta a baja presión relativa y una rama más inclinada a presiones relativas superiores, lo que indican una distribución de tamaños de microporos más amplia y una mayor contribución de la mesoporosidad en estos carbones activados.

Trabajos previos [103] han mostrado que las variables más importantes en el proceso de gasificación desde el punto de vista del desarrollo de la porosidad, es el agente activante, la pérdida de peso encontrada, y la presencia de impurezas inorgánicas que puedan catalizar o inhibir este proceso de gasificación.

A estos efectos, y asumiendo la misma carga mineral en el carbón de partida, podemos estudiar tanto la naturaleza del agente activante como la pérdida de peso encontrada que, como hemos visto con anterioridad depende de la temperatura empleada.

Tabla 21. Propiedades texturales para la influencia de la activación física en CO₂ y H₂O.

Propiedades texturales	S _{BET} (m ² /g)	S _{externa} (m ² /g)	Microp. (%)	V _{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
C _{sar} 700°C N ₂ /H ₂	157	29	81,5	0,004	1,98
C _{sar} H ₂ O 700°C	557	149	73,2	0,124	2,29
C _{sar} H ₂ O 775°C	724	170	76,5	0,126	2,27
C _{sar} CO ₂ 700°C	487	73	85	0,042	2,02
C _{sar} CO ₂ 775°C	682	174	74,5	0,107	2,18

Como se muestra en la **tabla 21**, y acorde a lo encontrado para la pérdida de peso, el vapor de agua supone un tratamiento más severo que el CO₂, generando carbones con una mayor porosidad.

Estos resultados están de acuerdo a los presentados por el profesor Rodríguez Reinoso [104], que reporta como a bajas temperaturas de activación, ~700 °C, y pérdidas de peso inferiores al 20%, el vapor de agua genera carbones con una microporosidad menos desarrollada que el empleo de dióxido de carbono. Sin embargo, para pérdidas de peso superiores al 40%, es decir temperaturas más altas, ~775 °C, esta tendencia es contraria, encontrándose carbones mayoritariamente microporosos con el empleo de vapor de agua.

Como se ha demostrado hasta el momento, las propiedades físicas del carbón activado se ven afectadas por el grado de activación, pero cabe pensar que algo similar ocurre para las propiedades químicas. Por ello, para evaluar la funcionalización de la superficie química, se realizó un estudio mediante espectroscopía infrarroja (DRIFTS), **Figura 42**.

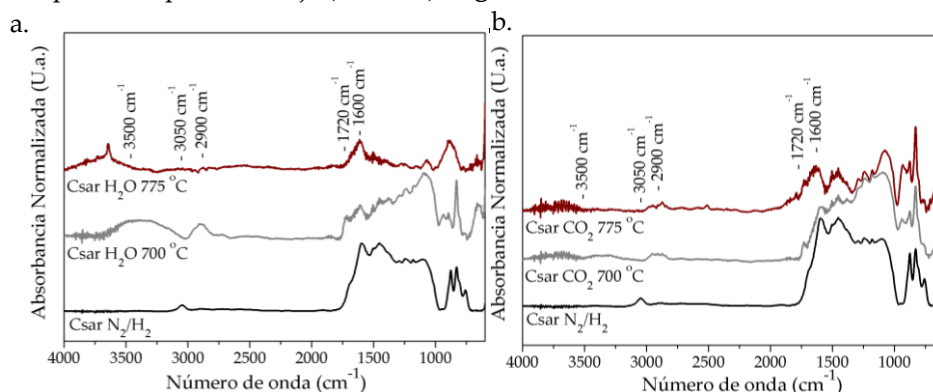


Figura 42. Espectro DRIFTS para la activación en a. H₂O(g) y b.CO₂(g)

El proceso de activación térmica provoca la pérdida de la mayor parte de la química superficial del carbón vegetal, que se acentúa con el aumento de la temperatura, llevando a la desaparición de la mayoría de grupos funcionales.

La activación con vapor de agua a 700 °C favorece la generación de hidroxilos en la superficie del carbón, responsables de aparición de la banda ancha a 3350 cm^{-1} , por formación de enlaces con el agua atmosférica. Esta banda no aparece con el empleo de CO_2 como agente activante.

Otro efecto característico es que con el proceso de activación estamos perdiendo la aromaticidad de las muestras, llevando a la desaparición total de la banda de absorción de 3050 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento CH de grupos aromáticos, mientras que el estiramiento CH de grupos alifáticos, visible como varias bandas en la región de 2900 cm^{-1} , sufre menores modificaciones [50]. Como puede verse, para todas las muestras activadas, al contrario que lo encontrado para las muestras sin pretratar, la intensidad de la absorción del estiramiento CH alifático es significativamente mayor que la del estiramiento CH aromático, **figura 42**. Sin embargo, hay un claro aumento para las muestras activadas de la contribución de bandas a 1720 cm^{-1} correspondiente a grupos C=O de especies superficiales [52].

Lo que se hace más evidente es el claro aumento de las bandas en la zona 1261–1150 cm^{-1} , que se atribuye a las vibraciones de enlace C-O simples, de especies tipo éter o alcoholes [53]. Este aumento se acentúa con el aumento de la temperatura. El espectro del carbón obtenido tras activación con vapor de agua a 775°C presenta bandas características de grupos hidroxilos libres a 3620 cm^{-1} y H_2O fisisorbida (1620 cm^{-1}), evidenciando el alto grado de pérdida de peso de carbón en esta muestra, y el alto contenido mineral remanente [99].

En vista de los resultados obtenidos y dada la facilidad de reproducción de medidas para el empleo de dióxido de carbono en fase gaseosa como agente activante, además de la facilidad para su uso en el sistema pirolítico, se decidió como proceso más conveniente para obtener carbones activados mediante tratamiento térmico, la activación con $\text{CO}_2(\text{g})$ a 775 °C.

Además, dado que el proceso de activación seleccionado ocurre a mayor temperatura que el proceso propio de pirólisis, cabe pensar que se podría generar un ahorro tanto económico como medioambiental y de tiempo, si se consiguiera adaptar el proceso de pirólisis al proceso de activación y reducirlo a una sola etapa.

5.1.2. Activación física directa en CO₂.

A efectos de ahorro tanto energético como económico y de tiempo, este proceso de activación física o térmica se puede realizar de manera directa en una sola etapa, en donde el sarmiento de vid es directamente gasificado parcialmente a alta temperatura ($\approx 775\text{ }^{\circ}\text{C}$) usando agentes oxidantes puros o una mezcla de ellos. Esto ahorraría la etapa intermedia de pirólisis, con el consecuente ahorro tanto económico como energético.

Así siguiendo la **ruta 2** del diagrama de flujo propuesto, se pasó a gasificar el sarmiento de vid, usando las condiciones de tratamiento previamente optimizadas, con la única diferencia de que, en este caso, y dado los problemas que podrían estar ocasionando la carga mineral al proceso de activación, se realizó con sarmiento de vid previamente desmineralizado, según el protocolo del apartado 4 del presente capítulo.

De esta manera 25 gramos de sarmiento de vid desmineralizado, fueron activados en una etapa a $775\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera de 100 mL/min de CO₂ con una rampa de calentamiento fija de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de residencia de 1 hora, tras esto el horno se enfrió a temperatura ambiente en una atmósfera inerte (N₂, 100 mL/min).

Los carbones obtenidos mediante este proceso, se nombrarán al igual que en el apartado anterior, es decir, el carbón vegetal C_{sar} CO₂ 775 °C, hace referencia a un carbón obtenido por la activación directa de sarmiento de vid en CO₂ a 775°C. Para la comparación con los sólidos generados mediante la activación física en dos etapas, el sólido generado en dos etapas, se renombrará ahora como C_{sar} N₂/H₂ 775 °C + CO₂ 775 °C

El carbón activado en una única etapa presenta un rendimiento a carbón 20,6%, claramente superior al obtenido en el proceso secuencial, esto se debe a la inexistencia de materia mineral en esta muestra en comparación con la etapa secuencial.

Esto hace del carbón vegetal resultante de la activación un sólido con una estabilidad superior, con un elevado porcentaje de carbono fijo y una materia volátil muy pobre, como se muestra en la **tabla 22**.

Tabla 22. Análisis próximo y elemental para la activación física directa del carbón de sarmiento en CO₂.

<i>Análisis Próximo (%p/p base seca)</i>	<i>C_{sar} CO₂ 775 °C</i>
% Humedad	0,1
% Volátiles	4,6
% Cenizas	2,6
% Carbono fijo	92,7
<i>Análisis Elemental (% p/p)</i>	
C	81
H	0,9
N	2,6
O ^a	15,5
O/C	0,191
H/C	0,011
<i>Rendimiento hacia el carbón</i>	20,6

^aCalculado por diferencia

La estructura de un carbón activado típico consiste en cristalitas muy pequeños de grafito, desorganizados de manera reticular formando una red [105]. Aunque los carbones estudiados son "amorfos", todos ellos pueden contener algún carácter cristalino, como lo indican los tres picos de Bragg, en el espectro de difracción (002), (100) y (110), que son indicativos de la orientación, el tamaño y la abundancia de los cristalitas [105]. El pico (002) en particular es causado por el apilamiento de láminas de grafeno a través de las fuerzas de Van der Waals [106]. De esta manera, el tratamiento secuencial de activación genera carbones no fuertemente activados, con intensidad del pico (002) débil, y, por lo tanto, poca cristalinidad gráfica. Sin embargo, el tratamiento de activación en una sola etapa genera un carbón activado con picos de difracción cada vez más definidos, lo que indica la naturaleza creciente y apilada de los cristalitas gráficos [105], **figura 43**.

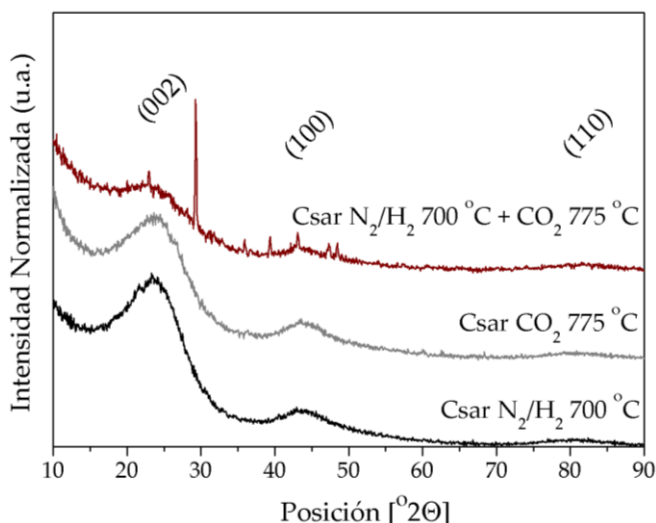


Figura 43. Difractograma de rayos x para el proceso de activación física en CO_2 a 775°C .

Se encontraron mayores valores del parámetro R para la activación en una sola etapa indicando la mayor grafitización de esta muestra frente a la misma de partida y a la generada en dos etapas. Acorde con los cálculos realizados por Liu y cols., conocemos que el tratamiento de activación física en una etapa genera carbones activados con un 29% de láminas de grafeno individuales, y un 71 % de láminas de grafito de al menos de dos o tres hojas paralelas [44].

A su vez tanto la altura como la anchura del cristalito aumentan con los tratamientos de activación como se muestra en la **tabla 23**.

Tabla 23. Parámetros de estructura del carbón obtenidos por Scherrer.

Muestra	La (Å)	Lc (Å)	R
$C_{sar} 700^\circ\text{C N}_2/\text{H}_2 + 775^\circ\text{C CO}_2$	-	14	1,6
$C_{sar} 775^\circ\text{C CO}_2$	24	15	1,9
$C_{sar} 700^\circ\text{C N}_2/\text{H}_2$	9	9	1,53

De cualquiera de las maneras, la propiedad más importante de un carbón activado es su capacidad de absorción que está relacionada con una estructura de poros bien desarrollada, una gran área de superficie específica, un extenso volumen de poros y las distribuciones de tamaño de poros [107].

Procesos de activación física equivalentes para residuos de sarmiento de vid han sido descritos con anterioridad, dando lugar a carbones con características similares a los obtenidos en la presente memoria [13].

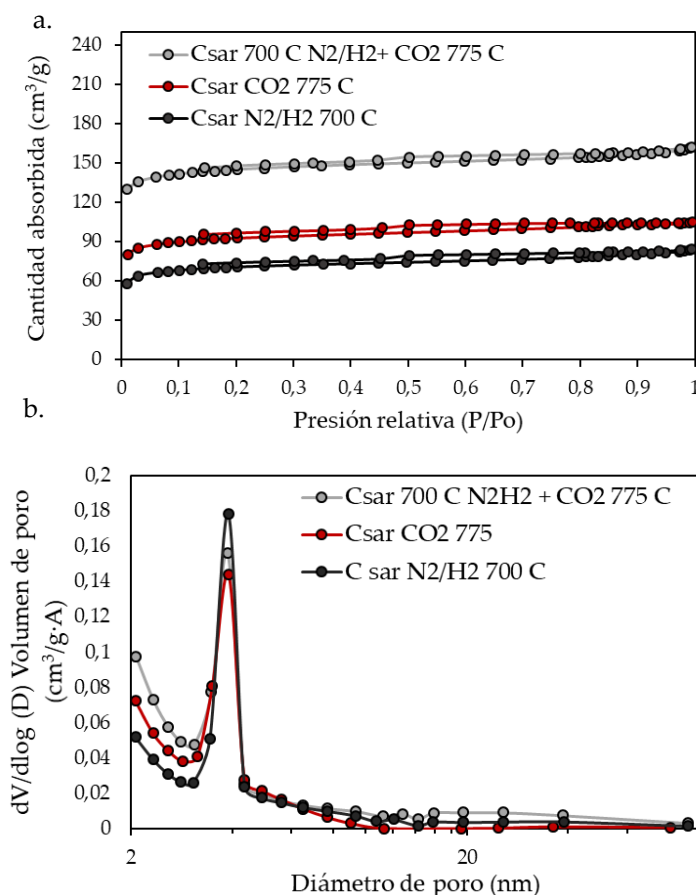


Figura 44. a. Isotherma de absorción-desorción de N₂ a 77K y b. Distribución de tamaño promedio de poros.

Así es claro que existe una mayor porosidad en los carbones generados con la activación secuencial, que en los de activación directa. Igualmente, el área de superficie BET aumenta con la mayor pérdida de peso de las muestras por combustión, que es superior para la muestra secuencial. En cuanto al volumen y tamaño de poros, se puede observar la misma tendencia para todas las muestras, mostrando poros en la escala de microporos, **tabla 24**.

Tabla 24. Propiedades texturales para la influencia de la activación física directa en CO₂.

<i>Propiedades texturales</i>	S_{BET} (m ² /g)	$S_{externa}$ (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHI} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
C_{sar} 700 °C N ₂ /H ₂	157	29	81,5	0,004	1,98
C_{sar} N ₂ /H ₂ 700 °C + CO ₂ 775 °C	682	174	74,5	0,107	2,18
C_{sar} CO ₂ 775 °C	448	21	95	0,003	1,61

Como se mostró con anterioridad, un tratamiento prolongado a alta temperatura en CO₂ provoca un mayor porcentaje de combustión de carbón y por consiguiente una reducción mayor del volumen de la partícula carbonosa que lleva hacia un aumento considerable del área de microporos y en consecuencia de la microporosidad total del carbón, **tabla 24**.

Tras comparar los resultados obtenidos para la superficie específica mediante la activación secuencial y la activación directa en CO₂, observamos una caída de la superficie específica al realizar el proceso en una sola etapa. Esto se debe al tiempo empleado para este tipo de proceso que es menor que para el empleado en la etapa secuencial en la que se mantuvo a 700 °C durante dos horas y posteriormente otra hora a 775 °C para la activación.

La química superficial de las muestras se evaluó mediante DRIFTS, **Fig. 45**.

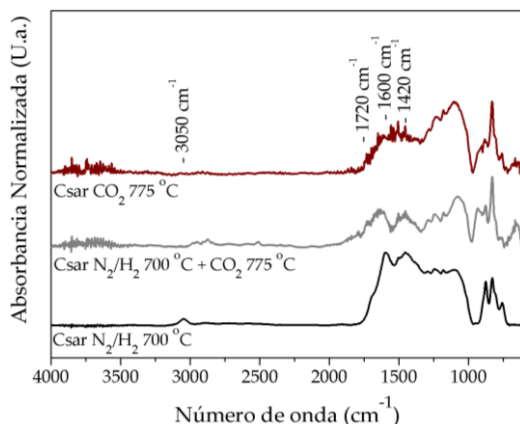


Figura 45. Espectro DRIFTS de los carbones obtenidos por activación física directa de carbón de sarmiento en CO₂.

Los espectros DRIFTS de todas las muestras no son muy diferentes entre sí, indicando pocas diferencias en las especies superficiales. Las bandas situadas en números de onda superiores a 3500 cm^{-1} se atribuyen a la presencia de un grupo hidroxilo ($\nu(\text{O-H})$). Si comparamos el tipo y la intensidad de las bandas presentes en esta región con otros artículos publicados sobre el uso de diferentes precursores lignocelulósicos [108], podemos observar que en el caso de los carbones activados generados a partir de sarmiento las bandas asociadas a estas vibraciones son mucho menos intensas, lo que indica una menor concentración de grupos hidroxilo. Los grupos funcionales con enlaces carbonilo son claramente visibles en todos los espectros por la presencia de varias bandas en la región característica $\nu(\text{C=O})$ $1700\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, asociadas a quinonas y lactonas, respectivamente. Las bandas de absorción a 1565 y 1556 cm^{-1} pueden atribuirse a $\nu(\text{C=C})$ de las vibraciones de los anillos aromáticos, mientras que las bandas a $1450\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ están relacionadas con la presencia de grupos pirona [108]. Las bandas anchas y adyacentes entre 990 y 1060 cm^{-1} se deben a $\nu(\text{C-O})$ las vibraciones en grupos hidroxilo y/o estructuras de tipo éter.

Si bien estos grupos oxigenados deben de aportar carga residual superficial modificando el punto isoeléctrico. De esta manera se midió el punto isoeléctrico del carbón resultante de la activación física directa y se encontró que el punto isoeléctrico es de 4,8, ligeramente más ácido que el carbón sin activar (C_{sar} HNO_3 $700\text{ }^\circ\text{C}$ N_2/H_2). Sin embargo, una leve oxidación superficial se encontró en la superficie del carbón tras activación directa por CO_2 mediante el análisis semicuantitativo del espectro general XPS, **tabla 25**.

Tabla 25. Composición atómica superficial (XPS) y másica (A. Elemental) para la activación física directa con CO_2 .

Muestra	Superficial (XPS)			Másica (A.E.)		
	C % At.	O % At.	O/C	C % At.	O % At.	O/C
C_{sar} CO_2 $775\text{ }^\circ\text{C}$	92,7	7,3	0,08	84,4	12	0,14
C_{sar} $700\text{ }^\circ\text{C}$ N_2/H_2	93,1	6,9	0,07	85,2	12,8	0,15

Los espectros de los niveles de energía correspondiente al $\text{C}(1s)$ y $\text{O}(1s)$ se muestran en la **figura 46**.

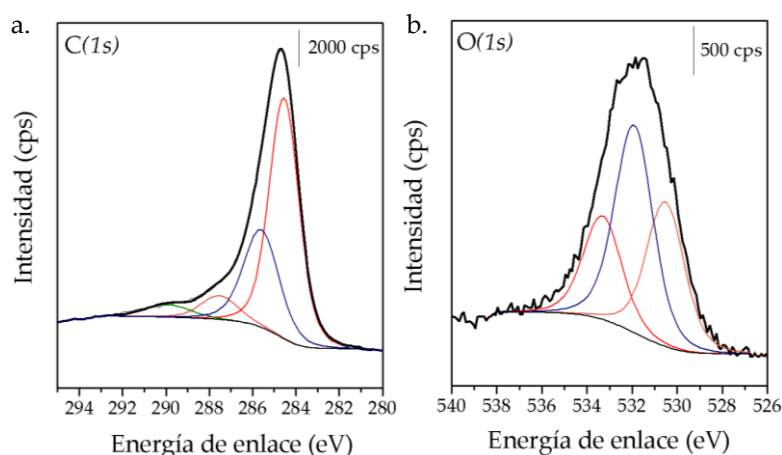


Figura 46. Espectro XPS **a.** C(1s) y **b.** O(1s) para la activación física directa de sarmiento de vid desmineralizado en CO₂ a 775 °C.

El análisis XPS de ambas muestras no aprecia claras diferencias, presentando señales de oxígeno y porcentajes de oxígeno similares a la del carbón activado en dos pasos, indicando una similar química superficial.

Como resumen general se podría destacar que un proceso de activación térmica o física directa, en un único paso, sobre el sarmiento de vid, provoca un desarrollo de las propiedades texturales de los carbones, sin llegar a su degradación completa con el uso de CO₂. Sin embargo, no proporciona un aumento en la densidad de grupos funcionales oxigenados en superficie, por lo que su química superficial continúa siendo pobre tras el tratamiento. Para realizar una funcionalización superficial más avanzada, será necesario el tratamiento con agentes químicos, que se verán en el siguiente apartado.

5.2. Activación Química.

Comúnmente, la generación de carbones activos se realiza a través de activaciones físicas, usando agentes oxidantes en fase gaseosa, como vapor de agua, oxígeno, aire o dióxido de carbono. Sin embargo, también se puede realizar a través de activaciones químicas, con el uso de ácidos, como el ácido fosfórico, ácido nítrico, o bases, como el hidróxido de potasio [10]. Aunque su uso es mucho menos común, H_2O_2 [109], K_2CO_3 [110], CaCl_2 [111], ZnCl_2 y formamida [112] también se han utilizado como agentes activantes.

En comparación con la activación física, la activación química tiene numerosos beneficios. En la activación química, la temperatura de trabajo es mucho más baja que en la activación física, debido a que la interacción química entre el agente activante y el residuo biomásico, es mayor compensando el intervalo de temperatura y provocando un consecuente ahorro energético.

El principal inconveniente del proceso de activación química es que se requiere un paso adicional de lavado del carbón activado con agua caliente y fría para eliminar el exceso de agentes activantes y químicos sin reaccionar.

De manera general, existen dos tipos diferentes de activantes químicos; i) agentes activantes empleados para mejorar la funcionalización superficial de los carbones, que comúnmente suelen ser agentes oxidantes fuertes, como H_2O_2 o ácidos fuertes [10, 109,110], y ii) agentes activantes químicos para provocar un desarrollo de las propiedades texturales, los cuales suelen ser bases fuertes como KOH o compuestos inorgánicos como ZnCl_2 .

Ambos procesos de activación se realizan de distinta manera. Así, según el **Esquema 3** propuesto (Página 126), para una mejora en la química superficial del carbón, se emplearían agentes oxidantes fuertes y se seguiría la **ruta 3** del diagrama de flujo propuesto. Mientras que, para un desarrollo de las propiedades físicas del carbón, se emplearían otros agentes activantes y se realizaría según la **ruta 4** del esquema propuesto.

Para el estudio de la activación química del sarmiento de vid, se focalizó el estudio en el empleo de ZnCl_2 como agente químico activante y se siguió la **ruta 4** del diagrama de flujo propuesto. Se tomaron 25 gramos de sarmiento de vid, y se impregnaron con una solución acuosa de ZnCl_2 de 500 mL con una relación en peso de 6:1 agente activante:biomasa. Tras llevar a sequedad la mezcla, en estufa a 100 °C durante toda la noche, se pirolizó siguiendo las condiciones

estándar propuestas. El sólido obtenido se lavó con ácido clorhídrico 1 M y agua caliente, en lavados alternos para eliminar todos los restos del agente activante, hasta pH neutro de las aguas de filtrado.

Como es bien sabido, la característica común de todos los agentes químicos activantes, como el cloruro de zinc, es que son sustancias altamente deshidratizantes que tienen una fuerte influencia en el proceso pirolítico, inhibiendo la formación de alquitranes y mejorando el rendimiento hacia el carbón, **tabla 26**.

Tabla 26. Análisis elemental para la activación química con ZnCl_2 .

<i>Análisis Elemental</i> (% p/p)		$\text{C}_{\text{sar}} 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{ZnCl}_2 \text{ N}_2/\text{H}_2$
C		84,6
H		0,8
N		2,6
O ^a		12
O/C		0,142
H/C		0,010
Rendimiento hacia el carbón		40,5

^aCalculado por diferencia

En resumen, el ZnCl_2 produce efectos inhibidores sobre los productos de bajo peso molecular que estabilizarán la materia volátil y eventualmente producirán un aumento en el rendimiento de carbón.

A pesar de ser el agente activante químico más empleado, aún existen ciertas incógnitas en su mecanismo de activación. La impregnación con ZnCl_2 primero resulta en la degradación del material lignocelulósico, que durante la carbonización se deshidrata para generar un esqueleto carbonoso aromático. Acorde a lo estudiado por el profesor Reinoso [113] para el hueso de melocotón, el proceso de activación se divide en tres etapas con respecto a la temperatura. La primera de ellas, a temperaturas inferiores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, corresponde al proceso de deshidratación molecular. La segunda etapa, entre 200 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, se produce la carbonización primaria con la pérdida considerable de peso debido a la eliminación de la materia volátil y alquitranes. Esta segunda etapa es la encargada de la formación de la estructura del carbón vegetal final. La última etapa, a temperaturas superiores a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, produce una pérdida de peso muy pequeña, y la densidad del carbón apenas aumenta. Esta tercera etapa del

proceso contiene la ventana de temperatura óptima para realizar el proceso de activación de manera más controlada.

El difractograma de rayos x del carbón obtenido se muestra en la **figura 47**.

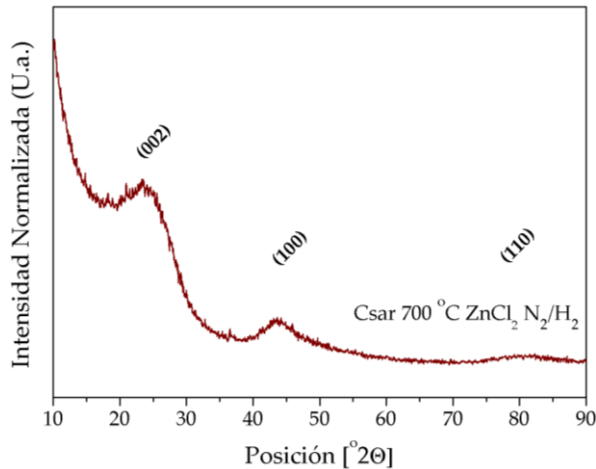


Figura 47. Difractograma de rayos x para la activación química con ZnCl₂.

El carbón generado presenta una cierta cristalinidad, reflejada en el aumento del factor de empaquetamiento respecto a al biocarbón sin activar, **tabla 27**.

Tabla 27. Parámetros de estructura para la activación química con ZnCl₂.

<i>Muestra</i>	L_a (Å)	L_c (Å)	R
<i>Csar 700 °C ZnCl₂ N₂/H₂</i>	41	16	1,7

Ha sido previamente reportado que el ZnCl₂, también podría actuar como un ácido de Lewis en el proceso de activación, aumentando las reacciones de condensación aromática y resultando en sólidos mayoritariamente aromáticos [114].

En la **figura 48**, se muestra el espectro infrarrojo DRIFTS, del carbón producido tras la activación química del sarmiento con ZnCl₂.

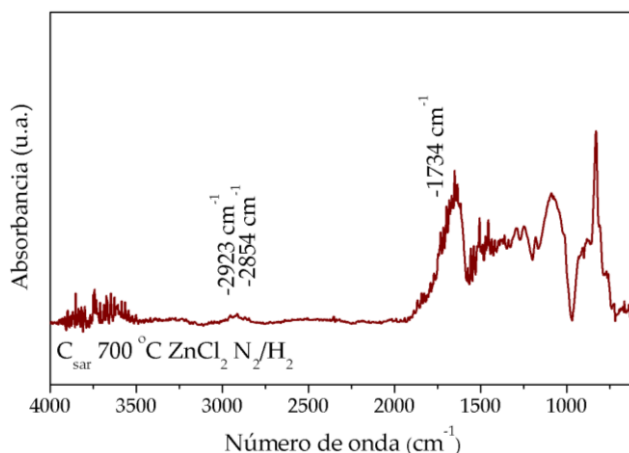


Figura 48. Espectro DRIFTS para la activación química en ZnCl_2 .

La baja absorbancia del espectro indica una muy pobre activación de la superficie carbonosa tras el tratamiento químico. Por otro lado, las bandas ubicadas en 2923 y 2854 cm^{-1} indican vibraciones C-H de grupos aromáticos y alifáticos, respectivamente [115]. Aunque con una intensidad muy débil, son visibles la banda a 1734 cm^{-1} asociada a la presencia de grupos C=O en superficie de especies carbonilo, las bandas a 1260 y 1190 cm^{-1} adscritas a las especies C-O, debido a la presencia predominante de éteres y oxígeno del grupo éter [52], las cuales indican una activación superficial muy débil.

El espectro para la activación con ZnCl_2 tiene menos bandas de adsorción que el propio carbón de partida, **figura 48**, indicando que varios grupos funcionales presentes en el espectro de carbón de sarmiento de vid desaparecieron después de los pasos de activación ácida.

Las isothermas de absorción de nitrógeno a 77 K del carbón obtenido a partir de sarmiento tratado con cloruro de zinc, se muestran en la **figura 49**.

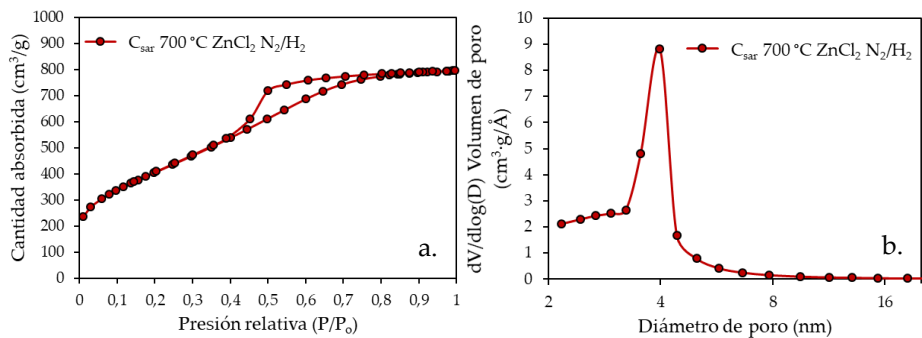


Figura 49. a. Isotherma de absorción-desorción de N₂ a 77 K, b. distribución de tamaño promedio de poros.

Como se observa, se ha producido una mejora más que notable en las propiedades texturales del carbón de sarmiento. El tratamiento de activación con cloruro de zinc, genera en estas condiciones sólidos mayoritariamente mesoporosos, con isothermas tipo IV. De igual manera, un aumento considerable en la superficie específica (1479 m²/g) se encontró tras el tratamiento con cloruro de zinc, con una pérdida del porcentaje de microporosidad en el sólido final. Aquí, es importante mencionar que la distribución del tamaño de los poros y el área de superficie están determinados por la relación entre el agente químico y el precursor [113]. Como ha sido previamente reportado, un aumento de la relación agente químico: biomasa lleva a la generación de una estructura porosa más abierta, desplazando la formación de microporos hacia la mesoestructura [116], **tabla 28**.

Tabla 28. Propiedades texturales activación química en ZnCl₂.

<i>Muestra</i>	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>S_{externa}</i> (m ² /g)	<i>Microp.</i> (%)	<i>V_{BHJ}</i> <i>poro</i> (cm ³ /g)	<i>Diámetro</i> <i>poro</i> (nm)
<i>Csar 700 °C ZnCl₂ N₂/H₂</i>	1479	1423	4	1,38	3,32

Durante la activación con cloruro de zinc, la concentración de cloruro de zinc modifica el volumen de los microporos, promoviendo el desarrollo de meso y macroporosidad e inhibiendo la microporosidad. El uso de altas temperaturas es lleva a desarrollar la porosidad de las muestras por la eliminación de los compuestos volátiles de bajo peso molecular de la estructura de la matriz [117].

5.3. Activación Combinada.

El empleo de un proceso de activación que combine tratamientos físicos y químicos simples o dobles, mediante los cuales, poder realizar una activación conjunta (física y química) para la mejora de las propiedades texturales, es una opción muy interesante. Este tipo de procesos son muy empleados, sobre todo a escala industrial, dada las múltiples ventajas que presenta. Si bien es cierto, que la manera de ejecutar activaciones combinadas son diversas y cada una de ellas presenta sus ventajas e inconvenientes. De manera general se pueden realizar activaciones combinadas en una sola etapa, conjugando la activación física y la activación química en un mismo procedimiento, o bien realizar una activación combinada en dos etapas, en donde en una primera se realiza la activación química para mejorar las propiedades texturales y posteriormente se realiza una funcionalización del carbón.

5.3.1. Activación combinada en una etapa.

En este apartado se estudiarán el efecto de la activación combinada en una etapa, compuesta por la combinación de una activación física (CO_2) y una activación química (ZnCl_2).

Para ello, se siguió la **ruta 6** del diagrama propuesto. Es decir, se tomaron 25 gramos de sarmiento de vid, y se impregnaron con una solución acuosa de ZnCl_2 de 500 mL con una relación en peso 6:1 agente activante: biomasa. Tras llevar a sequedad la mezcla, en estufa a 100°C durante toda la noche, se activó la mezcla bajo las condiciones optimizadas para la activación física. Esto es a una temperatura de 775°C , en atmósfera oxidante de 100 ml/min de CO_2 , con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y un tiempo de retención de dos horas. Transcurrido este proceso, la mezcla activada se lavó con ácido clorhídrico 1 M y agua caliente, en lavados sucesivos, para eliminar todos los restos del agente activante, hasta pH neutro de las aguas de filtrado.

De esta manera el carbón obtenido por impregnación con ZnCl_2 y pirolizado en CO_2 debería estar fuertemente activado. La activación en CO_2 , lleva a la generación de un carbón más estable, con porcentajes de carbono inferiores que la síntesis en atmósfera reductora y porcentajes parecidos de hidrógeno, con una baja relación H/C indicando el fuerte carácter aromático de estos sólidos. A la misma vez, la gasificación parcial en CO_2 , provoca una leve disminución

en el rendimiento del carbón final, destruyendo la estructura carbonosa generada, **tabla 29**.

Tabla 29. Análisis próximo y elemental para la activación combinada.

<i>Análisis Próximo (%p/p base seca)</i>	Csar 700°C ZnCl₂ N₂/H₂	Csar 775°C ZnCl₂ CO₂
% Humedad	-	2,9
% Volátiles	-	0,1
% Cenizas	-	2,8
% Carbono fijo	-	94,2
<i>Análisis Elemental (% p/p)</i>		
C	84,6	82,9
H	0,8	0,9
N	2,6	1,7
O ^a	12	14,5
O/C	0,142	0,175
H/C	0,010	0,011
<i>Rendimiento hacia el carbón</i>	40,5	39

De la misma manera, cabría esperar un aumento de la cristalinidad del carbón vegetal, resultando en un aumento de la intensidad de los picos asociados al empaquetamiento lateral de las capas de grafito (002), indicando una naturaleza un más gráfica. Los resultados obtenidos para la difracción de rayos x, se muestran en la **figura 50**.

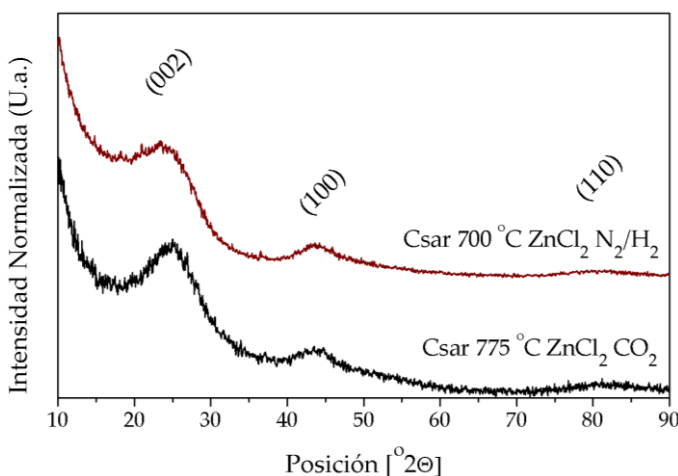


Figura 50. Difractograma de rayos x, para la activación combinada en una etapa.

Este proceso de activación combinada, física y química, lleva hacia la grafitización del carbón resultante, reflejada en una intensificación y un desplazamiento hacia valores $^{\circ}2\theta$ característicos del grafito, del pico asociado al empaquetamiento de capas de grafito, provocando una estabilidad derivada de la mejora del orden a corto alcance.

Esta mejora en el orden de corto alcance se aprecia también en la disminución de los parámetros estructurales y el aumento del factor de empaquetamiento, R, **tabla 30**.

Tabla 30. Parámetros de estructura para la activación combinada en una etapa.

Muestra	La (Å)	Lc (Å)	R
Csar 700 °C ZnCl ₂ N ₂ /H ₂	41	16	1,72
Csar 775 °C ZnCl ₂ CO ₂	22	15	1,95

La activación combinada, física y química, debe afectar las propiedades físicas y químicas del carbón activado [118]. Uno de los propósitos de la activación es desarrollar una mayor porosidad y crear un cierto ordenamiento de la estructura que dé como resultado un sólido altamente poroso [119]. El desarrollo de poros en el proceso de activación puede realizarse en tres fases; la apertura de poros previamente inaccesibles, el desarrollo de nuevos poros mediante activación selectiva y la ampliación de los poros existentes [118].

De esta manera y como hemos visto, la gasificación con CO₂ de sarmiento de vid impregnados produce la creación y aumento de la microporosidad, hacia valores de la mesoescala, siendo esta última más notable a valores de quemado elevados (superiores al 60%).

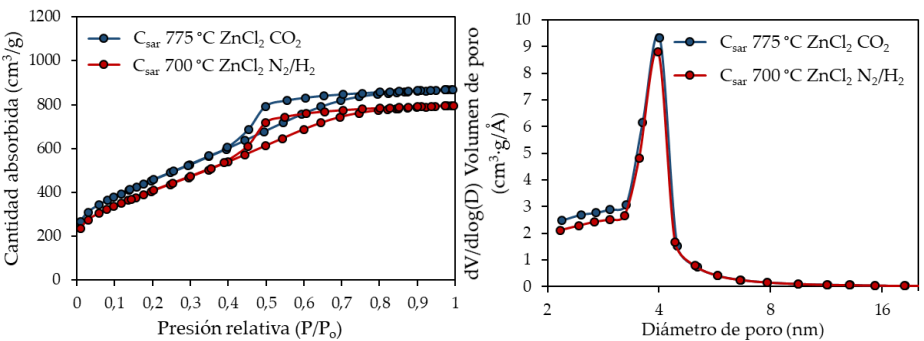


Figura 51. a. Isotherma de absorción-desorción de N₂ a 77 K, b. distribución de tamaño promedio de poros.

La evolución de la porosidad depende de la microporosidad inicial del carbón, en donde los carbones que inicialmente tienen una microporosidad más homogénea desarrollan el área específica más rápidamente. Esto significa que todos los parámetros que condicionan la microporosidad del precursor carbonizado también condicionarán la porosidad del carbón después de la gasificación en CO₂. Es decir, un tratamiento en atmósfera oxidante llevará al aumento de la superficie específica, **tabla 31**.

Tabla 31. Propiedades texturales para la activación combinada en una etapa.

<i>Muestra</i>	S_{BET} (m ² /g)	S_{externa} (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHI} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>Csar 700 °C ZnCl₂ N₂/H₂</i>	1479	1423	4	1,38	3,32
<i>Csar 775 °C ZnCl₂ CO₂</i>	1657	1609	2,9	1,52	3,23

Esta mejora de las propiedades texturales viene dada por la reorganización de la estructura carbonosa para generar canales y cavidades de diámetro de poro promedio en torno a los 3 nm. Estas cavidades nuevas provocan una modificación en la morfología del carbón activado.

El estudio de la morfología del carbón activado se realizó mediante microscopia electrónica de barrido. La **Fig. 52** muestra las micrografías electrónicas de barrido del carbón activado tratado mediante activación combinada, física y química. El estudio inicial encontró que la morfología de la superficie de la biomasa original, **figura 52a**; no se vio afectada significativamente por ambos tipos de tratamientos, acorde a lo mostrado por Williams y cols. [120] para los residuos de fibra de biomasa.

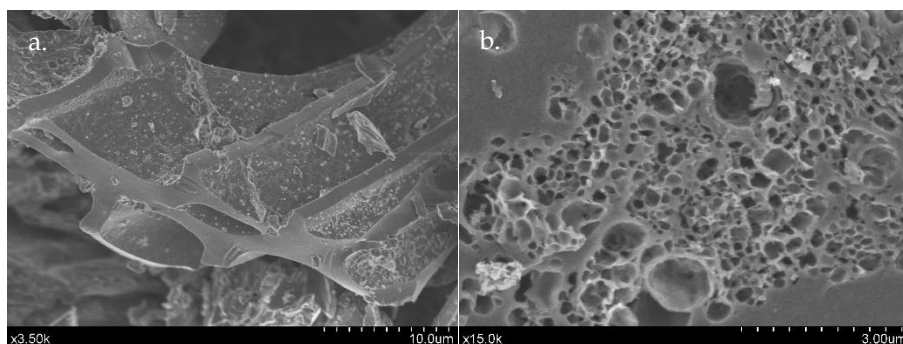


Figura 52. Microscopía SEM **a.** Csar 700 °C N₂/H₂ **b.** Csar 775 °C ZnCl₂ CO₂.

Sin embargo, el carbón activo generado mostró cavidades irregulares con grietas y oquedades pequeñas que se distribuyen sobre la superficie debido a la fuerte interacción con los agentes químicos utilizados, **Fig. 52b**.

Quizás uno de los puntos críticos de la activación química sea el proceso de lavado, ya que, si este no se desarrolla bien, quedarían restos de materia mineral o agente químico bloqueando parcialmente la porosidad del mismo.

Estas especies son especies iónicas, que aportan una carga residual a la superficie del carbón, dotándolo de un carácter ácido o básico. Es importante en este aspecto, conocer el valor de carga residual en superficie, que nos dará una pista sobre como de satisfactorio ha sido el proceso de lavado realizado al carbón activado.

En este sentido el valor de punto isoeléctrico encontrando para el carbón activado, es de 5,23, un valor de pH superficial próximo al encontrado para el carbón de sarmiento activado en atmósfera de CO₂ (4,8). Esto indicaría un proceso de lavado bastante satisfactorio, con la eliminación de todos los grupos catiónicos Zn²⁺ y aniónicos Cl⁻, de la superficie del carbón.

5.3.2. Activación combinada en dos etapas.

Como hemos visto hasta ahora, con todo este tipo de activaciones podemos desarrollar sólidos con propiedades texturales avanzadas, pero no es posible optimizar su funcionalización superficial en una sola etapa, para modificar el carácter hidrofóbico de estos carbones. Para ello, nace esta segunda ruta de activación, o ruta secuencial en la que en una primera etapa se desarrolla la superficie específica, y posteriormente en una segunda etapa, mediante un tratamiento químico se funcionaliza la superficie del carbón para modificar su química superficial.

Así, en este apartado se estudiará el efecto de la activación combinada doble, para el desarrollo de un carbón microporoso hidrofílico con la combinación de una activación física y una activación química posterior (CO_2/HNO_3) y un carbón mesoporoso hidrofílico, con la combinación de una activación física y una activación química en una etapa ($\text{CO}_2 + \text{ZnCl}_2$) y una activación química posterior con HNO_3 . Para ello, se siguió la **ruta 5** del diagrama propuesto.

Es decir, para la generación del carbón microporoso con una funcionalización superficial rica, en una primera etapa el sarmiento de vid desmineralizado, se carbonizó a 775°C en atmósfera de CO_2 , durante dos horas. Posteriormente el carbón resultante se trató a temperatura ambiente con una solución de HNO_3 4 M durante 2 horas, tras este tratamiento el carbón se filtró y se lavó con HCl 0,1 M y agua destilada en lavados consecutivos hasta pH neutro de las aguas de filtrado.

Por otro lado, para la obtención del carbón mesoporoso, en una primera etapa se impregnó sarmiento de vid desmineralizado con cloruro de zinc, en una relación 6:1 en peso. Posteriormente se llevó la mezcla a sequedad y se carbonizó a 775°C en atmósfera de CO_2 , en una sola etapa térmica. Tras esto, el carbón obtenido se lavó con HCl 0,1 M y agua destilada en lavados sucesivos hasta pH neutro de las aguas de filtrado. Tras esta primera etapa de carbonización, se realiza la segunda etapa de funcionalización para la generación de los sólidos mayoritariamente hidrofílicos. Es importante este orden, debido a que un orden inverso de las etapas, provocaría la destrucción de la funcionalización superficial durante la etapa de carbonización.

En esta segunda etapa, el carbón obtenido se trata con una solución acuosa de ácido nítrico 4M, a temperatura ambiente, durante dos horas. Tras esto, los sólidos fueron filtrados a vacío y lavados con agua destilada hasta pH neutro de las aguas de salida.

Los carbones resultantes se nombraron según la siguiente nomenclatura; $C_{sar} CO_2 HNO_3$, para el carbón obtenido de la activación combinada química y física en dos etapas y $C_{sar} ZnCl_2 CO_2 HNO_3$ para el carbón obtenido de la activación combinada química y física en una etapa y activación química posterior.

La eficiencia del tratamiento químico de carbones en ácido nítrico depende de la porosidad del sólido, perdiendo eficacia sobre sólidos mayoritariamente microporosos. El porcentaje de quemado para ambos carbones durante el proceso de activación en HNO_3 se muestra en la **tabla 32**.

Tabla 32. Análisis próximo y elemental para la activación combinada en dos etapas.

<i>Análisis Elemental</i> (% p/p)	$C_{sar} CO_2$ HNO_3	$C_{sar} CO_2$ $ZnCl_2 HNO_3$
C	77,2	81
H	0,7	0,5
N	3,3	3
O ^a	18,7	15,5
O/C	0,242	0,191
H/C	0,009	0,006
Quemado de carbón (%)	1	38

Como se indicó este tratamiento no es bueno para sólidos microporosos, ($C_{sar} CO_2 HNO_3$), encontrándose un porcentaje de quemado tras el proceso del 1%, mientras que para el carbón mesoporoso ($C_{sar} ZnCl_2 CO_2 HNO_3$), cuya porosidad es más abierta, el porcentaje de quemado tras el tratamiento fue del 38%, **tabla 32**. Estos porcentajes de quemado dan una idea aproximada sobre la efectividad del proceso de activación químico, que como se muestra sobre el carbón con propiedades texturales pobres, no es muy efectivo.

La evaluación sobre el grado de funcionalización logrado, se realizó mediante difracción de rayos x, fisisorción de N_2 y espectroscopía infrarroja DRIFTS.

La **Figura 53** muestra los espectros de DRX de ambos sólidos activados con HNO_3 .

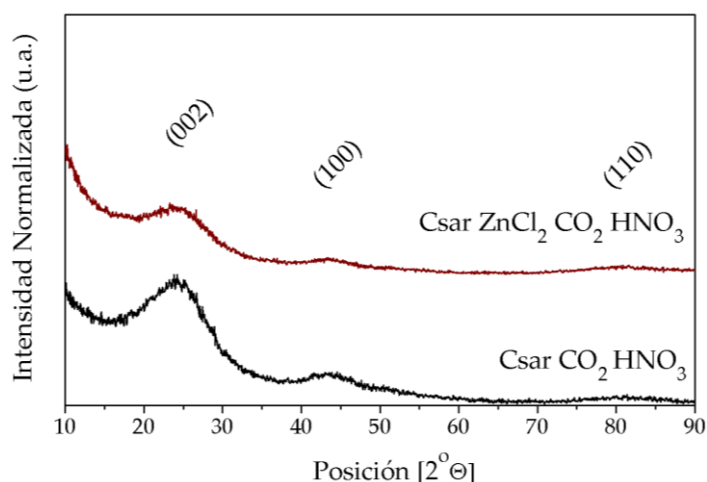


Figura 53. Difractograma de rayos x, para la activación combinada en dos etapas de carbón de sarmiento.

Realizando una comparativa con los carbones sin activar químicamente, es posible observar un desplazamiento en el pico de difracción (002) hacia mayores valores de ángulo, más próximos a $26^\circ 2\theta$ con el tratamiento en HNO_3 . De hecho y de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía [121] el cambio hacia un mayor ángulo de difracción de pico de difracción (002) con el tratamiento de activación, sugiere una disminución entre las capas de grafeno y por consiguiente un aumento en el parámetro de empaquetamiento R, **tabla 33**.

Tabla 33. Parámetros de estructura para la activación con HNO_3 .

<i>Muestra</i>	L_a (Å)	L_c (Å)	R
<i>Csar CO₂ HNO₃</i>	29	13	2,16
<i>Csar ZnCl₂ CO₂ HNO₃</i>	32	15	1,70

Sin embargo, no existen diferencias significativas en los parámetros de estructura entre las muestras tras la activación química, sugiriendo que la estructura de los dos carbones no se modifica tras la activación química en HNO_3 .

Para la evaluación de las propiedades texturales de ambos carbones, tras el proceso de activación química, se midieron las isotermas de absorción-desorción de los sólidos, y los resultados se muestran en la **figura 54**.

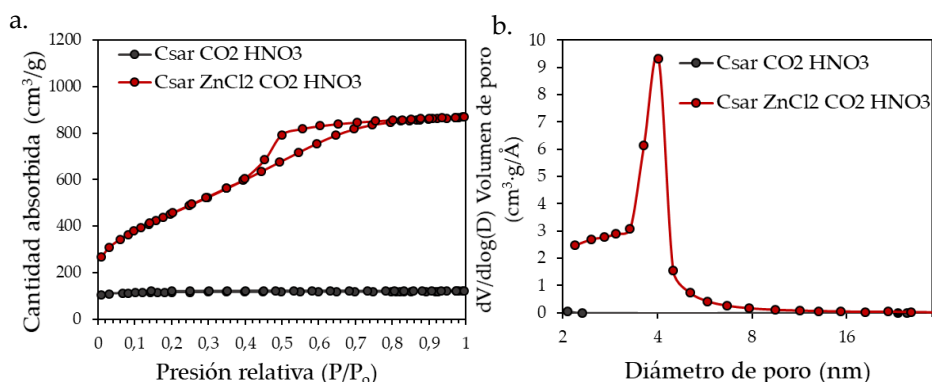


Figura 54. a. Isotermas de absorción-desorción de N_2 a 77 K y b. distribución de tamaños promedio de poro.

Se observa que los carbones sin tratar con cloruro de zinc, siguen siendo sólidos altamente microporosos, con isotermas tipo I, incluso después del tratamiento con ácido nítrico, y los sólidos tratados con cloruro de zinc, presentan isotermas tipo IV características de sólidos mesoporosos, mostrando una leve modificación de la isoterma de absorción hacia valores más altos de presiones relativas tras el tratamiento con ácido nítrico, sugiriendo un aumento de la superficie específica tras el tratamiento, **tabla 34**.

Tabla 34. Propiedades texturales para la activación combinada en dos etapas.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$S_{externa}$ (m^2/g)	Microp. (%)	V_{BHI} poro (cm^3/g)	Diámetro poro (nm)
<i>Csar CO₂ HNO₃</i>	389	47	88	0,008	1,93
<i>Csar ZnCl₂ CO₂ HNO₃</i>	1681	1640	2,4	1,18	2,86

En cuanto a la distribución promedia del tamaño de poro, el tratamiento ácido, no provoca ninguna modificación significativa en el tamaño de poro, sugiriendo una muy leve oxidación en el carbón microporoso, **figura 54b**.

Acorde a los datos mostrados en la **tabla 34**, el tratamiento con ácido nítrico no provoca modificaciones significativas en las propiedades texturales de la muestra, lo que lo propone como tratamiento idóneo para la funcionalización de carbones activados. Se encontró un ligero aumento tanto en la superficie específica como en el volumen de poro como el tamaño, probablemente producido por el lavado de la carga mineral residual encontrada en el carbón que podría estar bloqueando parcialmente la porosidad generada, tanto para la muestra microporosa como para la muestra mesoporosa.

Por otro lado, otro aspecto importante en la activación combinada en dos etapas, es la química superficial del carbón resultante. La química superficial de las muestras se evaluó mediante DRIFTS, **Fig. 55**.

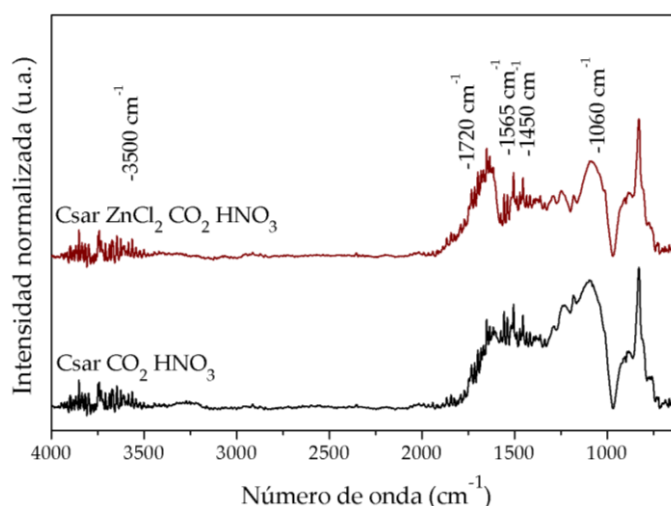


Figura 55. Espectro DRIFTS para la activación con HNO₃.

Como puede verse en la **Fig. 55**, la química de la superficie es muy similar en todas las muestras producidas a 775 °C. Además, la comparación entre ambos carbones producidos en dos y una sola etapa, muestran similitudes entre sí. Las bandas situadas en números de onda superiores a 3500 cm⁻¹ se atribuyen a la presencia de un grupo hidroxilo (ν(O-H)). Si comparamos el tipo y la intensidad de las bandas presentes en esta región con otros artículos publicados sobre el uso de diferentes precursores lignocelulósicos [108], podemos observar que en el caso de los carbones activados generados a partir de sarmiento las bandas asociadas a estas vibraciones son mucho menos intensas, lo que indica una menor concentración de grupos hidroxilo. Los grupos funcionales con

enlaces carbonilo son claramente visibles en todos los espectros por la presencia de varias bandas en la región característica $\nu(\text{C=O})$ 1700–1900 cm^{-1} , asociadas a quinonas y lactonas, respectivamente. Las bandas de absorción a 1565 y 1556 cm^{-1} pueden atribuirse a $\nu(\text{C=C})$ de las vibraciones de los anillos aromáticos, mientras que las bandas a 1450–1420 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de grupos pirona [108]. Las bandas anchas y adyacentes entre 990 y 1060 cm^{-1} se deben a $\nu(\text{C-O})$ las vibraciones en grupos hidroxilo y/o estructuras de tipo éter.

Con estos antecedentes, en donde todo parece indicar, que el tratamiento de activación química posterior con HNO_3 4 M, no modifica las propiedades físicas desarrolladas en el carbón en una primera etapa de activación combinada (física y química), se decidió emplear esta ruta de síntesis de carbones activados química y físicamente para la utilización de soporte catalíticos en reacciones que así lo precisen.

6. Conclusiones parciales.

Tras el extenso estudio sobre la influencia de los parámetros más relevantes del proceso de pirolítico, como la temperatura máxima, el tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y la atmósfera de pirólisis, en las características de los carbones producidos a partir de celulosa microcristalina como modelo de biomasa residual, se llegó a la conclusión que la secuencia de parámetros que ocasionan un mayor impacto sobre las propiedades del carbón resultante es; $T_{MAX} > t_{ret} > \text{Atmósfera} > \text{Velocidad de calentamiento}$.

Se determinaron las condiciones de pirólisis más adecuadas para la obtención de un elevado rendimiento hacia la formación de un biocarbón con propiedades fisicoquímicas compatibles para su uso como soporte catalítico.

Estas condiciones optimizadas fueron replicadas sobre la biomasa residual real, sarmiento de vid, consiguiendo así un mayor rendimiento hacia el carbón final que con el empleo de la celulosa microcristalina, pero con propiedades fisicoquímicas pobres para su empleo como soporte catalítico.

Diversos tratamientos de activación tanto físico o térmicos, como químicos se probaron sobre el carbón para mejorar sus propiedades texturales y su química superficial. De la combinación de todos ellos, en un tratamiento de activación combinado en dos etapas, mediante una primera etapa combinada (física y química) en donde el sarmiento de vid se impregnó con $ZnCl_2$ y posteriormente se activó a $775\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de CO_2 en una sola etapa, se consiguió desarrollar sus propiedades texturales, con tamaños de poro promedios dentro de la escala mesoporosa. Este tratamiento de activación combinado en una etapa, aunque promovió el aumento de las propiedades texturales, no consiguió una mejora en la química superficial, resultando en sólidos de carácter hidrofílico. En una segunda etapa, para mejorar este aspecto, se activaron los carbones mediante un tratamiento químico a temperatura ambiente, con HNO_3 4 M durante dos horas, para conseguir una funcionalización superficial adecuada y con ello un carácter más hidrofílico.

7. Referencias bibliográficas.

- [1]. Wyman C. E., Dale B. E., Elander R. T., Holtzapple M., Ladisch M. R. and Lee Y. Y., *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1959.
- [2]. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*, ed. E. Sjöström and R. Alen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999.
- [3]. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y. Y., Holtzapple M. and Ladisch M., *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 673.
- [4]. *Biomass to renewable energy processes*, ed. J. Cheng, CRC Press, Boca Raton, 2010.
- [5]. Klein, M.T. and Virk, P.S., *Energy & Fuels*, 22 (2008) 2175.
- [6]. Akhtar, J. and Saidina-Amin, N., *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 5101.
- [7]. Spanish Ministry of Agriculture (MAGRAMA), *Survey of Surface Areas and Crop Yields (ESYRCE)*.
- [8] Azuara M., Sáiz E., Manso J. A., García-Ramos F. J., Manyà J. J. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124 (2017) 719.
- [9]. Jiménez-Alcaide L., López-Baldovin F., Sánchez-Parra I., Ferrer J.L., *Rev. ATIP* 46 (1992) 85.
- [10]. Ruiz-Fernández M., Alexandre-Franco M., Fernández-González C., Gómez-Serrano V., *Adsorption* 17 (2011) 621.
- [11]. Corcho-Corral B., Olivares-Marín M., Fernández-González C., Gómez-Serrano V., Macías-García A., *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 5961.
- [12]. Mourão P.A.M., Laginhas C., Custódio F., Nabais J.M.V., Carrott P.J.M., Ribeiro-Carrott M.M.L., *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 241.
- [13]. Nabais J.M.V., Laginhas C., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87 (2010) 8.
- [14]. Qian, K.; Kumar, A.; Zhang, H.; Bellmer, D.; Huhnke, R. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1055.
- [15]. Jin, H.; Wang, X.; Gu, Z.; Anderson, G.; Muthukumarappan, K. *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 1404.

- [16]. Devi, P.; Saroha, A. K. *Bioresour. Technol.* 169 (2014) 525.
- [17]. Fowles, M. *Biomass Bioenergy* 31 (2007) 426.
- [18]. Manyà, J. J. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 7939.
- [19]. Meyer, S.; Glaser, B.; Quicker, P. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9473.
- [20]. Hyland, C.; Sarmah, A. K. Gupta, V. K., Kubicek, M. G. T. P., Xu, J. S., Eds. Elsevier: Amsterdam, (2014) 435.
- [21]. Lee, J.; Kim, K.-H.; Kwon, E.E. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 70.
- [22]. Hervy, M.; Berhanu, S.; Weiss-Hortala, E.; Chesnaud, A.; Gerente, C.; Villot, A.; Minh, D.P.; Thorel, A.; Le Coq, L.; Nzihou, A. *Fuel* 189 (2017) 88.
- [23]. Cha, J.S.; Park, S.H.; Jung, S.C.; Ryu, C.; Jeon, J.K.; Shin, M.C.; Park, Y.K. J. *Ind. Eng. Chem.* 40 (2016) 1.
- [24]. Cao, X.; Sun, S.; Sun, R. *RSC Adv.* 7 (2017) 48793.
- [25]. Xiong, X.; Yu, I.K.M.; Cao, L.; Tsang, D.C.W.; Zhang, S.; Ok, Y.S. *Bioresour. Technol.* 2017, 246, 254–270.,
- [26]. Liu, W.J.; Jiang, H.; Yu, H.Q. *Chem. Rev.* 115 (2015) 12251.
- [27]. Tan, X.F.; Liu, Y.G.; Gu, Y.L.; Xu, Y.; Zeng, G.M.; Hu, X.J.; Liu, S.B.; Wang, X.; Liu, S.M.; Li, J. *Bioresour. Technol.* 212 (2016) 318.
- [28]. Creamer, A. E.; Gao, B.; Zhang, M. *Chem. Eng. J.* 249 (2014) 174.
- [29]. Horne PA, Williams PT. *Fuel* 75 (1996) 1051.
- [30]. Garcia-Perez M, Wang XS, Shen J, Rhodes MJ, Tian FJ, Lee WJ, et al. *Ind Eng Chem Res* 47 (2008) 1846.
- [31]. Baldwin, R.M., Magrini-Bair, K.A., Nimlos, M.R., Pepiot, P., Donohoe, B.S., Hensley, J.E. and Phillips, S.D., *Appl. Catal. B Environ.*, 115 (2012) 320.
- [32]. Garcia-Perez, M., *The Formation of polyaromatic hydrocarbons and dioxins during pyrolysis: A review of the literature with Descriptions of biomass composition, fast pyrolysis technologies and thermochemical reactions*, Washington, 2008.
- [33]. Liu, D., Yu, Y. and Wu, H., *Energy & Fuels*, 27 (2013) 1371, 2013.

- [34]. Gómez, A., Klose, W., and Rincón, S., Pirólisis de biomasa. Cuesco de palma de aceite, Bogotá, 2008.
- [35]. Lin, Y., Cho, J., Tompsett, G.A., Westmoreland, P.R. and Huber, G.W, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 20097.
- [36]. Melgar, A., Borge, D. y Pérez, J.F., DYNA 75 (2008) 123.
- [37]. Hajaligol, M., Fisher, T., Waymack, B. and Kellogg, D., J. Anal. and Appl. Pyrolysis, 62 (2002) 331.
- [38]. Aller, M.F., Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 46 (2016) 1183.
- [39]. Keiluweit, M., Nico, P.S., Johnson, M.G., Kleber, M., Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1247.
- [40]. Choi HS, Choi YS, Park HC. Renew Energy 42 (2012) 131.
- [41]. McBeath, A.V., Wurster, C.M., Bird, M.I., Biomass Bioenergy 73 (2015) 155.
- [42]. Shanzhi X., Haiping Y., Yingquan C., Mingfa Y., Lei C., Xianhua W., Hanping C., J. Anal. and Appl. Pyrolysis 116 (2015) 263.
- [43]. Alexander L. E. and Sommer E. C., J. Phys. Chem. 60 (1956) 1646.
- [44]. Liu Y, Xue JS, Zheng T, Dahn JR. Carbon 34 (1996) 193.
- [45]. Xing W, Xue JS, Zheng T, Gibaud A, Dahn JR. J Electrochem Soc 143 (1996) 3482.
- [46]. Qu D. Carbon 45 (2007) 1296.
- [47]. Xing W, Xue JS, Zheng T, Gibaud A, Dahn JR. J Electrochem Soc 143 (1996) 3482.
- [48]. Radovic LR, Walker PL, Jenkins RG. Fuel 62 (1983) 849.
- [49]. Ferrari A.C., Robertson J., Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.
- [50]. Cooke N E, Fuller O M, Gaikwad R P. Fuel 65 (1986) 1254.
- [51]. Orrego Ruiz J A, Cabanzo R, Mejía Ospino E. Int. J. Coal Geol. 85 (2011) 307.
- [52]. Glover G, Van Der Walt T J, Glasser D, Prinsloo N M, Hildebrandt D. Fuel 74 (1995) 1216.

- [53] Edreis E M A, Luo G, Yao H. J Anal Appl Pyrolysis 107 (2014) 107.
- [54] Russo C, Stanzione F, Tregrossi A, Ciajolo A. Carbon 74 (2014) 127.
- [55]. Obata, S.; Tanaka, H.; Saiki, K. Carbon N. Y. 55 (2013) 126.
- [56]. Fan, X.; Yu, C.; Yang, J.; Ling, Z.; Qiu, J. Carbon N. Y. 70 (2014) 130.
- [57]. Zhang HY, Xiao R, Wang DH, He GY, Shao SS, Zhang JB, et al. Bioresour Technol 102 (2011) 4258.
- [58]. Kaminsky W, Mennerich C, Zhang Z. J. Anal. and Appl. Pyrolysis 85 (2009) 334.
- [59]. Aylón E, Callén MS, López JM, Mastral AM, Murillo R, Navarro MV, et al. J. Anal. and Appl. Pyrolysis 74 (2005) 259.
- [60]. Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W., Eur. Polym. J. 37 (2001) 933.
- [61]. Bahng M.-K., Donohoe B.S., Nimlos, Energy Fuels 25 (2011) 370.
- [62]. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M. Carbon 37 (1999) 1379.
- [63]. Boehm H.P. Carbon 40 (2002) 145.
- [64]. Menéndez J.A., Illán-Gómez M.J., Leon y Leon C.A. and Radovic L.R. Carbon 33 (1995) 1655.
- [65]. Windeatt, J.H., Ross, A.B., Williams, P.T., Forster, P.M., Nahil, M.A., Singh, S., J. Environ. Manage. 146 (2014) 189.
- [66]. Cross, A., Sohi, S.P. GCB Bioenergy 5 (2013) 215.
- [67]. Crombie, K., Mašek, O., Cross, A., Sohi, S. GCB Bioenergy 7 (2015) 1161.
- [68]. Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., Wall, T.F., Fuel 83 (2004) 2139.
- [69]. Calvelo Pereira, R., Kaal, J., Camps Arbestain, M., Pardo Lorenzo, R., Aitkenhead, W., Hedley, M., Macías, F., Hindmarsh, J., Maciá-Agulló, J.A., Org. Geochem. 42 (2011) 1331.
- [70]. Mastral FJ, Esperanza E, Garcia P, Juste M. J Anal Appl Pyrol 63 (2001) 1.
- [71]. Ludlow-Palafox C, Chase HA. Ind Eng Chem Res 40 (2001) 4749.

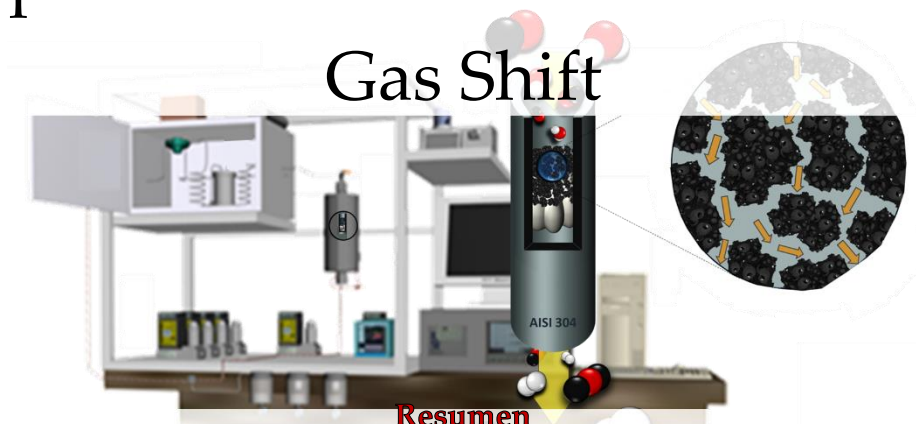
- [72]. Zornoza, R., Moreno-Barriga, F., Acosta, J.A., Muñoz, M.A., Faz, A. *Chemosphere* 144 (2016) 122.
- [73]. Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 55 (2016) 467.
- [74]. Daud WMAW, Ali WSW, Sulaiman MZ. *Carbon N Y* 38 (2000) 1925.
- [75]. Lua AC, Lau FY, Guo J. *J Anal Appl Pyrolysis* 76 (2006) 96.
- [76]. Manyà J. J., Azuara M., Manso J. A. *Biomass and Bioenergy* 117 (2018) 115.
- [77]. Visser S.A., *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 412.
- [78]. Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., *Fuel* 89 (2010) 913.
- [79]. Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles, T.R., Miles, T.R., *Fuel Process. Technol.* 54 (1998) 17.
- [80]. Iraola-Arregui I., Van Der Gryp P., Görgens J.F. *Waste Management* 79 (2018) 667.
- [81]. Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Alfaro-Domínguez, M., Palacios Latasa, J.M., Gómez-Serrano, V., *Energy Fuels* 24 (2010) 3401.
- [82]. Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., Morgan, T.J., *Fuel* 94 (2012) 1.
- [83]. Fahmi R, Bridgwater A, Donnison I, Yates N, Jones JM. *Fuel* 87 (2008) 1230.
- [84] Fahmi R, Bridgwater AV, Darvell LI, Jones JM, Yates N, Thain S, et al. *Fuel* 86 (2007) 1560.
- [85]. Williams PT, Besler S. *Renew Energy* 7 (1996) 233.
- [86]. Xue AJ, Pan JH, Tian MC. *Biotechnol Chem Mater Eng II Pts 1 and 2* (2013) 641:756.
- [87]. Williams PT, Horne PA. *Renew Energy* 4 (1994) 1.
- [88]. NikAzar M, Hajaligol MR, Sohrabi M, Dabir B. *Fuel Process Technol* 51 (1997) 7.
- [89]. Eom IY, Kim JY, Kim TS, Lee SM, Choi D, Choi IG, et al. *Bioresour Technol* 104 (2012) 687.

- [90]. Richards GN, Zheng GC. *J Anal Appl Pyrol* 21 (1991) 133.
- [91]. Scott DS, Paterson L, Piskorz J, Radlein D. *J Anal. Appl. Pyrol.* 57 (2001) 169.
- [92]. Collard FX, Blin J, Bensakhria A, Valette J. *J Anal Appl Pyrol* 95 (2012) 213.
- [93]. Carrier M, Neomagus HW, Gorgens J, Knoetze JH. *Energy Fuels* 26 (2012) 4497.
- [94]. Zheng Y, Zhao J, Xu FQ, Li YB. *Prog Energy Combust Sci* 42 (2014) 35.
- [95]. Wang L., Skreiberg O., Gronli M., Specht G.P., Antal M.J., *Energy Fuels* 27 (2013) 2146.
- [96]. Newton, J., John Wiley & Sons Inc, New York, (1959) 413.
- [97]. Mourant, D., Wang, Z., He, M., Wang, X.S., Garcia-Perez, M., Ling, K., Li, C.Z., *Fuel* 90 (2011) 2915.
- [98]. Messina, L.G., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., *Util. Environ. Eff.* 38 (2016) 542.
- [99]. Ibarra J V, Moliner R, Bonet A J. *Fuel* 73 (1994) 918.
- [100]. Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. *Carbon* 30 (1992) 1111.
- [101]. Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. *Activated carbon*. Oxford: Elsevier Ltd; (2006).
- [102]. Marsh H. and Rand B., *Carbon* 47 (1971) 63.
- [103]. Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J. M., Molina-Sabio M., Perez-Lledó I. and Prado-Burguete C., *Carbon* 23 (1985) 19.
- [104]. Molina-Sabio M., Gonzalez M.T., Rodriguez-Reinoso F., and Sepúlveda-Escribano A., *Carbon* 34 (1996) 505.
- [105]. Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, Zhou Y, Luo Z. *Carbon* 45 (2007) 1686.
- [106]. Qu D. *J Power Sources* 109 (2002) 403.
- [107]. Walker G.M., Weatherley L.R., *Sep. Purif. Technol.* 35 (2000) 1329.
- [108]. Nabais J.M.V., Nunes P., Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., García A.M., Diaz-Diez M.A., *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 262.

- [109]. Ncibi MC, Ranguin R, Pintor MJ, Jeanne-rose V, Sillanpää M, Gaspard S; J Anal Appl Pyrolysis 109 (2014) 205.
- [110]. Galhetas M, Mestre AS, Pinto ML, Gulyurtlu I, Lopes H, Carvalho AP. J Colloid Interface Sci (2014) 433 (2014) 94.
- [111]. Lacerda V, López-Sotelo JB, Correa-Guimarães A, Hernández-Navarro S, Sánchez-Báscones M, Navas-Gracia LM, et al. J Environ Manag 155 (2015) 67.
- [112]. Cossarutto L, Zimny T, Kaczmarczyk J, Siemieniowska T, Bimer J, Weber JV. Carbon N Y 39 (2001) 2339.
- [113]. Caturla F., Molina-Sabio M. y Rodriguez-Reinoso F. Carbon 29, (1991) 999.
- [114]. Alothman ZA, Habila MA Ali R. Proceedings of the international conference on biological and environmental chemistry 24 (2011) 67.
- [115]. Sun, Y., Webley, P.A., Chem. Eng. J. 162 (2010) 883.
- [116]. Alhamed YA. JKAU: Eng Sci 17 (2006) 75.
- [117]. Allwar A, Noor M, Nawi MAM. J Phys Sci 19 (2008) 93.
- [118]. Li W, Yang K, Peng J, Zhang L, Guo S, Xia H. Ind Crops Prod 28 (2008) 190.
- [119]. Guo S, Peng J, Li W, Yang K, Zhang L, Zhang S, et al. Appl Surf Sci 255 (2009) 8443.
- [120]. Williams PT, Reed AR. Biomass Bioenergy 30 (2006) 144.
- [121]. Chao W., Pengtao Y., Ruijun Z., Jianglong J., Xuesha Z., Huimin K., J Appl Electrochem 45 (2015) 849.

Capítulo III

Producción y limpieza de corrientes de hidrógeno, a partir de la reacción de Water Gas Shift



Resumen

El presente capítulo detalla la obtención de catalizadores heterogéneos de Pt soportados en carbón para la reacción de Water Gas Shift. Se realizó un estudio basado en la propuesta de una nueva ruta sintética en una única etapa, con menores costos económicos asociados a la eliminación de la etapa de activación/reducción del platino, para la generación de catalizadores activos, selectivos y estables a la reacción de WGS a temperatura media. Los sólidos preparados se compararon con los generados con métodos de síntesis convencionales, como la impregnación húmeda incipiente. Igualmente, el efecto promotor del sodio fue estudiado sobre los sistemas catalíticos preparados bajo ambas rutas de síntesis. Por último, se realizó un estudio operando mediante espectroscopía infrarroja (DRIFTS), para dilucidar algunos aspectos importantes sobre el mecanismo de reacción.

Algunos de los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en:

1. J.L. Santos et al. *Journal of Carbon Research*, 2018, 4, 47.

1. Introducción.

La demanda energética mundial creció un 2,1% en 2017 y se espera un incremento del 30% hasta 2040, con respecto al consumo mundial actual. Por lo tanto, la búsqueda de fuentes de energía alternativas que sean capaces de soportar esta demanda y sean además renovables y ambientalmente menos nocivas, se ha vuelto una necesidad básica a corto alcance.

En este sentido, el uso del hidrógeno como vector energético se está considerando como la opción de energía idónea para dar solución a esta problemática [1-3]. El término de economía del hidrógeno fue acuñado por John Bockris en 1970 y, desde entonces, la idea ha cobrado importancia rápidamente debido a la alta densidad energética másica del hidrógeno, el cual posee un alto valor calorífico de 122 kJ·g⁻¹ [4]. Por lo tanto, el H₂ se considera el candidato perfecto para reemplazar los combustibles derivados del petróleo [5]. Además, el hidrógeno combustiona generando agua como único subproducto [6], aunque su almacenamiento y transporte seguro aún son puntos críticos.

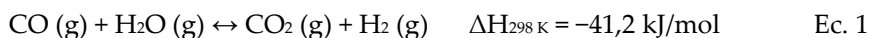
Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en la Tierra, no se encuentra libre en la naturaleza, y es necesario generarlo a partir de compuestos que lo contienen. En lugar de ser una desventaja, esto representa una gran diversidad de posibilidades, ya que el hidrógeno se puede obtener de una gran variedad de fuentes y procesos, que cubren los combustibles fósiles, la biomasa, la energía nuclear y las energías renovables [7,8]. El hidrógeno como portador de energía y como materia prima tiene una amplia gama de aplicaciones que incluyen su uso como combustible (por ejemplo, en el transporte, como unidades de energía, ect...), en la industria química (por ejemplo, en el refinado de petróleo, la producción de fertilizantes, etc...) y como almacenamiento de energía [9]. Esta capacidad hace que el hidrógeno sea un elemento valioso para incorporarse como futuro vector energético, además del hecho de que sólo se emiten vapor de agua y calor durante su combustión.

Sin embargo, los procesos industriales de producción de hidrógeno, como el reformado de metano u de otros hidrocarburos, llevan a la formación conjunta de hidrógeno y monóxido de carbono. La presencia de CO puede ser útil si la corriente producida por reformado se dirige a la producción de gas de síntesis (CO + H₂, en diferentes proporciones), pero es altamente indeseable si esta corriente se va a utilizar en aplicaciones, como la generación de electricidad

mediante pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) [10,11], donde el CO es un veneno para los catalizadores basados en platino que forman los electrodos. El CO puede eliminarse de la corriente gaseosa empleando diversas técnicas como la oxidación preferencial (PROX), la adsorción por cambio de presión (PSA) o la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), etc. [12-18].

En 1780, el físico italiano Felice Fontana descubrió la reacción de desplazamiento del gas de agua, ec. 1 (WGS, de sus siglas en inglés, water gas shift), pero su importancia real se determinó mucho más tarde.

La reacción de desplazamiento del gas de agua se ha utilizado durante mucho tiempo, junto con el reformado húmedo de hidrocarburos, para modular la relación CO/H₂ de la corriente de gas producida o incluso para eliminar casi completamente el CO de la misma:



Esta reacción es un paso importante para obtener hidrógeno puro a partir de los gases de reformado y ha sido objeto de una considerable atención a fin de desarrollar catalizadores más eficientes y más baratos para su aplicación tanto a alta como a baja temperatura [19,20].

La reacción de WGS es moderadamente exotérmica y su constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. La reacción se favorece termodinámicamente a temperaturas bajas y cinéticamente a temperaturas elevadas, pero no se ve afectada por cambios en la presión [21]. Debido a su carácter exotérmico y a la existencia de limitaciones termodinámicas a altas temperaturas, esta reacción se lleva a cabo en dos etapas a diferentes temperaturas: una primera a altas temperaturas (350–370 °C) con catalizadores basados en hierro y cromo [22] y una segunda a bajas temperaturas (200–220 °C) con catalizadores basados en cobre/zinc [23]. Catalizadores activos a baja temperatura donde el equilibrio termodinámico está menos impedido, permitirían eliminar etapas posteriores de limpieza de la corriente, como la reacción de PROX, la metanación selectiva de CO o una segunda etapa de WGS a alta temperatura. Este hecho es importante, debido a que al eliminar estas etapas posteriores, estamos reduciendo el volumen del proceso por eliminación de reactores consecutivos, lo cual siempre es importante en aplicaciones móviles. Aunque los catalizadores basados en Cu-ZnO comerciales se utilizan ampliamente, éstos muestran importantes desventajas: necesitan

procedimientos de activación complejos y duraderos, son pirofóricos y altamente intolerantes a determinadas especies, a la condensación y a la oxidación [24].

Los catalizadores de WGS se pueden dividir en tres categorías en función de su temperatura de trabajo: Catalizadores de alta temperatura (350-370 °C), catalizadores de temperatura media (250-300 °C) y catalizadores de baja temperatura (200-220 °C).

Los catalizadores basados en metales nobles son materiales atractivos para la reacción a baja temperatura ya que ofrecen una mayor estabilidad a tiempos duraderos y son más robustos durante los ciclos de encendido/apagado que los catalizadores basados en cobre/zinc [25,26]. Las prestaciones de estos catalizadores se pueden mejorar modificando el soporte y/o agregando promotores. En este sentido, ha sido extensamente reportado, que el dopaje de estos catalizadores con metales alcalinos (Na, Li, K) provoca una mejora sustancial en la tasa de reacción de WGS.

En 1982, Amenomiya y Pleizier pusieron de manifiesto que la adición de potasio a un soporte de γ -alúmina generaba un buen catalizador de WGS de alta temperatura [27]. Más adelante, el estudio de la promoción con metales alcalinos se extendió al uso de Li, Na o K con catalizadores basados en Pt para la reacción de WGS a baja temperatura. Aunque es el sodio el que muestra mejores prestaciones a relaciones metal alcalino/metal noble similares, cuando se usa platino como fase activa [28].

Estos estudios se realizaron con catalizadores soportados sobre óxidos reducibles o parcialmente reducibles, como TiO₂ [29-31], ZrO₂ [32,33] y CeO₂ [34,35]. Sin embargo, la interpretación del sitio activo se complica dado que la actividad no es cero en los catalizadores de platino libre de promotores. Más recientemente Zhai y cols. [36] descubrieron que los iones alcalinos pueden aumentar significativamente el rendimiento catalítico de los catalizadores de platino soportados sobre óxidos no reducibles, como el SiO₂, para la reacción de WGS a baja temperatura y propusieron que las especies de Pt-(OH)_x estabilizadas con alcalinos constituyen los sitios activos para la reacción. Aunque existe una gran controversia al respecto, la naturaleza de tal promoción se ha explicado de diversas formas. Zhai y cols. apoyan que se debe a la formación de sitios de Pt cargados positivamente en contacto cercano con el metal alcalino, donde el papel del dopante alcalino es ayudar a proporcionar

grupos OH⁻ cerca de los sitios de Pt [36]. También se propuso en ese trabajo que las mismas especies de Pt-(OH)_x catalizan esta reacción independientemente del tipo de soporte empleado.

Alternativamente, otros estudios propusieron que la presencia del promotor alcalino aumenta la tasa de descomposición del formiato [32-35] por el debilitamiento de los enlaces C-H. Este último paso, se sugiere como determinante de la velocidad para la reacción de WGS a baja temperatura en Pt/CeO₂ [36] y Pt/ZrO₂ [37], aunque todavía existe mucha controversia sobre el papel de los formiatos como especies activas o espectadoras, como se resume en la revisión de Burch y cols. [38].

Comprender el efecto del promotor alcalino permitiría diseñar nuevos catalizadores de WGS de baja temperatura, disminuyendo las concentraciones de platino y reduciendo los costes en la selección de los materiales usados como soportes. Este efecto promotor de los iones alcalinos, no ha sido sólo demostrado sobre soportes oxídicos ya que, María Flytzani y cols. [39] reportaron el efecto promotor del sodio sobre catalizadores basados en platino depositado sobre nanotubos de carbono.

Y es que el empleo de los óxidos de tierras raras como soporte catalítico tiene un coste elevado y son difíciles de regenerar. Por otro lado, su suministro limitado y sus aplicaciones extensas hacen que sea necesario optimizar su uso. Debido al alza en el precio de los óxidos de tierras raras, existe un gran interés en encontrar soportes alternativos, que sean abundantes, baratos y biodisponibles. En este sentido, el empleo de carbones como soportes catalíticos en sustitución de los óxidos de tierras raras, está en auge en la actualidad. Los carbones en todas sus diversas formas (carbón vegetal, carbón activado, nanofibras, nanotubos, etc...) han tomado especial interés en su uso como soportes catalíticos, debido a su amplio campo de aplicabilidad. Son materiales resistentes tanto a ambientes ácidos como básicos y en fase gaseosa también presentan bajas limitaciones, ya que sólo necesitan de atmósferas que no sean oxidativas a temperaturas elevadas.

Los materiales basados en carbón se han utilizado durante mucho tiempo en catálisis heterogénea porque pueden actuar tanto como catalizadores directos o, pueden satisfacer la mayoría de las propiedades deseables requeridas para un soporte catalítico [40,41]. Aunque se han utilizado muchos tipos de materiales basados en carbón para preparar catalizadores heterogéneos

soportados (grafito, negro de carbón, carbón activado, fibras de carbono activadas, alúmina cubierta de carbono, compuestos de intercalación de grafito, carbón vítreo, carbón pirolítico, carbón derivado de polímeros, fullerenos, nanotubos de carbono, etc.), los carbones activos o los carbones pirolíticos son los materiales de carbón más empleados. Estos materiales derivan, generalmente, de la biomasa residual siendo residuos o subproductos, que al ser empleados como soportes son dotados de un valor añadido.

Una característica común de los carbones activos es que poseen una elevada superficie específica con una estructura porosa generalmente homogénea, que presenta una cantidad relativamente pequeña de heteroátomos (principalmente oxígeno e hidrógeno) unidos covalentemente. En sus funciones como soporte catalítico, el carbón activo tiene múltiples cometidos [42,43]. En primer lugar, dispersa y estabiliza los metales activos depositados. En segundo lugar, funciona como reductor favoreciendo la conversión de los óxidos metálicos, que provienen de la descomposición de las sales metálicas, a su fase metálica. En tercer lugar, el carbón activo desempeña el papel de absorbente para los productos de reacción, siempre que su superficie está tratada para dicho propósito.

En resumen, los catalizadores basados en carbones activos derivados de biomasa residual tienen varias ventajas. En primer lugar, su producción es barata y conveniente debido al carácter renovable de su materia prima y al desarrollo de técnicas de síntesis optimizadas. Además, la amplísima lista de posibles precursores de naturaleza residual, le dota de una gran diversidad para la eliminación de residuos de distinta naturaleza. En segundo lugar, es un material muy versátil que permite ajustar sus propiedades fisicoquímicas a demanda en función de cual vaya a ser su propósito final. Son resistentes tanto a medios ácidos como básicos, y a temperaturas superiores a 800 °C, en condiciones libres de agentes oxidantes. Por otro lado, presentan estructuras de poros con forma de hendidura, que le permite ser usado como tamiz molecular en las reacciones en donde la selectividad de forma es imprescindible.

Además, esta estructura de poro puede ser adaptada fácilmente para obtener las distribuciones de tamaño de poro requeridas en función de la aplicación. Al mismo tiempo, se pueden preparar con diferentes formas físicas (gránulos, extruido, telas, fibras, nanotubos, ect...) lo que permite la minimización de los problemas ingenieriles que pueden surgir durante la reacción. Por último, los

posibles grupos funcionales y especies inorgánicas presentes en la superficie del carbón, pueden ser favorables para su papel como catalizador o soporte catalítico. Por lo tanto, los catalizadores basados en carbones activos derivados de biomasa residual constituyen una prometedora alternativa a los catalizadores tradicionales.

Respecto al depósito de las fases activas de metales nobles, una vez conocidas las características principales y propiedades del carbón activo vegetal a usar como soporte catalítico, existen distintos métodos de síntesis que permiten la preparación de sistemas catalíticos. Aunque la ruta de síntesis de catalizadores heterogéneos basados en carbón más empleada es la impregnación húmeda o seca con precursores metálicos existen otras alternativas más convenientes en aspectos tanto económicos como experimentales.

Así, como una fusión entre el proceso termoquímico de generación del carbón por pirólisis, y la impregnación húmeda incipiente de precursores metálicos, nace la síntesis de catalizadores heterogéneos en una sola etapa, en donde el catalizador final se obtiene en su estado reducido en una única etapa térmica, **figura 1**.

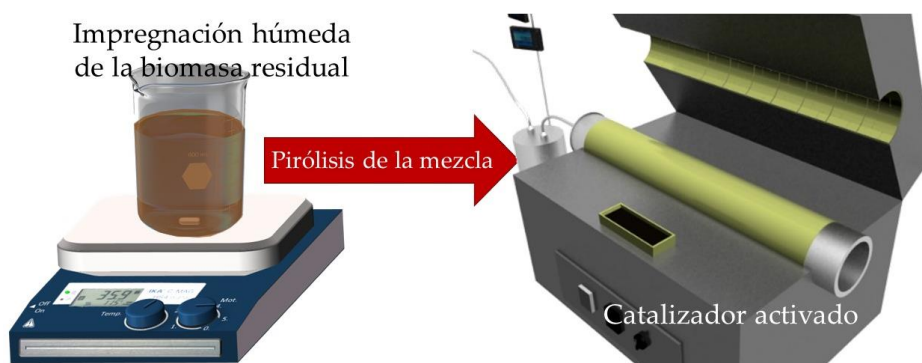


Figura 1. Esquema de la ruta sintética en una etapa (*one pot*).

Es posible sintetizar catalizadores heterogéneos en una sola etapa, de manera relativamente "sencilla", mediante la impregnación de la biomasa residual con el precursor metálico y la posterior carbonización de la mezcla resultante [42,43]. Durante el proceso termoquímico, la biomasa se carboniza y el precursor metálico se descompone reduciendo "*in situ*" el metal hasta su estado de oxidación más bajo [44].

La síntesis en una sola etapa presenta varias ventajas con respecto a las otras síntesis convencionales, como por ejemplo la simplicidad y versatilidad del

proceso. La atmósfera de pirólisis o los propios productos gaseosos de la descomposición de la biomasa actúan como agentes reductores, evitando así el uso de reductores adicionales. Y, por último, las nanopartículas metálicas formadas pueden catalizar la carbonización de biomasa y mejorar la calidad del carbón pirolítico vegetal resultante [45].

Esta ruta de síntesis relativamente novedosa, es poco reportada debido a las varias limitaciones que presenta, como por ejemplo el posible cubrimiento de la fase activa por depósitos carbonosos o la imposibilidad de tratar el carbón con agentes activantes químicos o físicos (KOH, HNO_3 , $ZnCl_2$, ect...), para aumentar su funcionalización superficial o controlar sus propiedades texturales, durante o tras la pirólisis. Ya en 2010, Richarson [46] fue pionero en usar esta ruta de síntesis para preparar catalizadores de níquel soportados sobre carbones pirolíticos. El mismo equipo más tarde, [47] descubrió que las nanopartículas generadas "*in situ*" exhibían una mayor actividad catalítica para la conversión de alquitrán que las nanopartículas de níquel depositadas mediante impregnación. De manera similar también se ha usado esta ruta de síntesis para preparar catalizadores basados en metales nobles [48].

En este capítulo se tratará la síntesis de catalizadores heterogéneos sobre carbones pirolíticos derivados de celulosa microcristalina, basados en platino como fase activa (Pt/C), dopados con un promotor de sodio (Pt-Na/C). Se estudió la síntesis de catalizadores heterogéneos basados en carbón mediante dos rutas diferentes: la impregnación húmeda incipiente y la síntesis en una etapa. El objeto de este estudio es discernir cuales son las ventajas de usar una ruta sintética frente a la otra, y optimizar la síntesis en una etapa, para la obtención de catalizadores con prestaciones catalíticas similares a las de sus homólogos obtenidos mediante impregnación.

Se pretende estudiar cual es la influencia de ambas rutas de síntesis sobre los catalizadores obtenidos para la reacción de WGS, analizando cual es el papel del metal alcalino, e intentando comprender su influencia con los aspectos basados en la dispersión metálica, carga del metal y propiedades texturales de los carbones empleados como soportes. Por último, se propondrá un mecanismo de reacción para estos catalizadores de platino y platino-sodio, basados en estudios "*in operando*" realizados mediante espectroscopía infrarroja (DRIFTS).

2. Síntesis y caracterización de catalizadores.

2.1. Síntesis de catalizadores.

Para el desarrollo de los catalizadores empleados en la reacción de Water Gas Shift se usaron como soporte carbones procedentes de la pirólisis de celulosa microcristalina como modelo de biomasa residual y de sarmiento de vid desmineralizada (Viñas del vero S.A., triturada, diámetro de partícula inferior a 1 mm), como biomasa residual real. Se prepararon catalizadores basados en platino como fase activa, a los cuales se les añadió un promotor alcalino (sodio), generando de esta manera catalizadores monometálicos de Pt y sus análogos dopados con Na.

Para su síntesis se emplearon dos rutas distintas, impregnación húmeda incipiente y síntesis en una etapa.

2.1.1. Impregnación húmeda incipiente.

Sobre la cantidad deseada del soporte carbonoso, triturada y tamizada por debajo de 500 μm , se goteó la cantidad necesaria de una solución acuosa del precursor de platino $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ (Johnson-Matthey, pureza: 2,645%) de concentración $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, bajo un proceso de mezclado mecánico constante. En el caso de los catalizadores bimetálicos, se usó una impregnación conjunta, disolviendo ambos precursores metálicos, el anterior de platino y el sódico (Na_2CO_3 , Alfa-Aesar, pureza: 99%), en agua hasta una concentración $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

Una vez mezclada y homogeneizada toda la solución acuosa de los precursores metálicos con el soporte de carbón, el conjunto se llevó a sequedad en una estufa a 100 °C durante toda la noche. Tras el proceso de secado, los catalizadores se redujeron a 350 °C, durante una hora en un horno tubular horizontal, en una atmósfera reductora compuesta por una mezcla N₂/H₂ en proporción 1:1, con un flujo total de 100 mL/min. En este proceso se consigue descomponer al completo los precursores metálicos y obtener el metal totalmente reducido.

De esta manera se obtuvieron catalizadores con una carga metálica del 2% en peso para el platino, y contenidos variables de sodio.

Todos los catalizadores sintetizados por este método de síntesis se denominaron con la nomenclatura empleada para cada soporte precedido de la temperatura de pirólisis, del símbolo del metal noble y el símbolo del promotor alcalino si lo hubiese. Como ejemplo, un catalizador obtenido por la impregnación húmeda conjunta de platino y sodio, soportado sobre un carbón mesoporoso procedente de la pirólisis de celulosa microcristalina a 500 °C en atmósfera de CO₂, se denominaría Pt-Na[x%]/C_{cel} 500 °C CO₂. En el caso de que la temperatura o la carga de metal alcalino no sea marcada específicamente, la temperatura de pirólisis será de 700 °C y la carga de metal del 5% en peso.

La **tabla 1** muestra la nomenclatura y algunas características texturales de cada catalizador preparado.

Tabla 1. Nomenclatura y características de los catalizadores preparados por impregnación húmeda incipiente.

		Catalizador		Carbón	
	Nomenclatura	Carga fase activa [%p.p.]	Carga promotor [%p.p.]	Temperatura [°C]	Atmósfera
Influencia temperatura pirólisis	Pt/C _{cel} 500 °C N ₂ /H ₂	2	-	500	N ₂ /H ₂
	Pt-Na/C _{cel} 500 °C N ₂ /H ₂	2	5	500	N ₂ /H ₂
	Pt/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	-	700	N ₂ /H ₂
	Pt-Na/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	5	700	N ₂ /H ₂
	Pt/C _{cel} 900 °C N ₂ /H ₂	2	-	900	N ₂ /H ₂
	Pt-Na/C _{cel} 900 °C N ₂ /H ₂	2	5	900	N ₂ /H ₂
Efecto carga del promotor alcalino	Pt-Na[1]/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	1	700	N ₂ /H ₂
	Pt-Na[2,5]/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	2,5	700	N ₂ /H ₂
	Pt-Na[5]/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	5	700	N ₂ /H ₂
	Pt-Na[7,5]/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	7,5	700	N ₂ /H ₂
	Pt-Na[8]/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	8	700	N ₂ /H ₂
	Pt-Na[10]/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	2	10	700	N ₂ /H ₂

2.1.2. Síntesis en una etapa o “One pot”.

En este tipo de síntesis el material biomásico de partida (celulosa microcristalina comercial) fue impregnado con una solución acuosa de los precursores (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ (Johnson-Matthey, pureza: 2,645%) y Na₂CO₃ (Alfa-Aesar, pureza= 99%), de concentración 5·10⁻⁴ M, generando de esta manera los catalizadores mono y bimetalicos. Esta solución se gotea sobre la biomasa en base seca, a temperatura ambiente y presión atmosférica, bajo mezcla mecánica constante. Tras esto, la mezcla impregnada de la biomasa cruda y los precursores metálicos, se lleva a sequedad durante toda la noche en una estufa a 100 °C. Una vez seca la mezcla, se piroliza en las condiciones detalladas en el capítulo I, teniendo en cuenta una serie de modificaciones, considerando que ahora queremos obtener el catalizador directamente reducido en una sola etapa.

En este caso, y dado que este tipo de síntesis requiere un mayor control de los parámetros pirolíticos, se realizó un estudio de los que han sido propuestos más determinantes en el primer capítulo: la temperatura, la rampa de calentamiento y la atmósfera de pirólisis. Para ello, la pirólisis se realiza en distintas atmósferas de reacción, una primera en atmósfera oxidante para aumentar la superficie específica de las muestras, usando CO₂ como agente oxidante (CO₂, 200 mL/min), una segunda en atmósfera inerte (N₂, 200 mL/min) y una tercera en atmósfera reductora diluida (N₂/H₂, 1:1 200 mL/min), durante dos horas a 700 °C. Tras esto todos los catalizadores se enfriaron en atmósfera reductora diluida (N₂/H₂, 1:1 200 mL/min), para asegurar la total reducibilidad de las muestras. Además, se sintetizaron distintos catalizadores Pt/C empleando diferentes rampas de calentamiento 5 y 10 °C/min y temperatura de pirólisis 500, 600 y 700 °C.

Todos los catalizadores sintetizados mediante la síntesis en una etapa, se denominaron con la nomenclatura empleada para cada soporte precedido del símbolo del metal y el promotor sódico si lo tuviera, seguido de “One pot” y la atmósfera de pirólisis. En la serie de catalizadores donde se evaluó la influencia de la velocidad de calentamiento, la velocidad de calentamiento empleada precederá a la temperatura y la atmósfera de reacción. De no ser especificada, se asumirá una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

A continuación, se muestra una tabla con la nomenclatura de cada catalizador y algunas características sobre su síntesis.

Tabla 2. Nomenclatura y características de los catalizadores preparados por síntesis en una etapa.

		Carga		Pirólisis	
Nomenclatura		Carga fase activa [%p.p.]	Carga promotor [%p.p.]	Temperatura [°C]	Atmósfera
Influencia temperatura pirólisis	Pt/C _{cel} 500 °C One pot N ₂ /H ₂	2	-	500	N ₂ /H ₂
	Pt-Na/C _{cel} 500 One pot °C N ₂ /H ₂	2	5	500	N ₂ /H ₂
	Pt/C _{cel} 600 °C One pot N ₂ /H ₂	2	-	600	N ₂ /H ₂
	Pt-Na/C _{cel} 600 °C One pot °C N ₂ /H ₂	2	5	600	N ₂ /H ₂
	Pt/C _{cel} 700 °C One pot N ₂ /H ₂	2	-	700	N ₂ /H ₂
	Pt-Na/C _{cel} 700 °C One pot °C N ₂ /H ₂	2	5	700	N ₂ /H ₂
Atmósfera	Pt/C _{cel} 700 °C One pot CO ₂	2	-	700	CO ₂
	Pt-Na/C _{cel} 700 One pot °C CO ₂	2	5	700	CO ₂
Rampa	Pt/C _{cel} 5°C/min 700 °C N ₂ /H ₂	2	5	700	N ₂ /H ₂
	Pt/C _{cel} 10°C/min 700 °C N ₂ /H ₂	2	7,5	700	N ₂ /H ₂

3. Caracterización y actividad catalítica.

3.1. Catalizadores basados en Pt sintetizados por impregnación húmeda incipiente.

3.1.1. Influencia de la temperatura de pirólisis del carbón biomásico.

En este apartado se pasará a evaluar la influencia de la temperatura de pirólisis a la que se obtuvo el carbón utilizado como soporte catalítico, sobre la dispersión de la fase activa y disponibilidad superficial, en catalizadores sintetizados por impregnación. Para ello, se generaron tres catalizadores de platino depositados sobre carbones obtenidos mediante pirólisis de celulosa microcristalina comercial a distintas temperaturas: 500, 700 y 900 °C.

Ya en el capítulo I de este manuscrito, se evaluó la influencia de la temperatura de pirólisis sobre las propiedades texturales del carbón resultante, encontrándose de manera general, que un aumento de la temperatura llevaba a la formación de un carbón de carácter más grafitico, con valores superiores de punto de carga cero y una activación superficial más débil. En este capítulo, evaluaremos como influyen estas propiedades tanto en la deposición, como en el anclaje, en el tamaño y la carga de la fase activa.

Tras el depósito de los precursores de platino, los catalizadores fueron reducidos a 350°C. Acorde a lo encontrado en la literatura [49], para la reducción del metal noble a temperaturas inferiores a 500 °C, la temperatura de reducción no tiene una influencia sobre el tamaño del metal. Sin embargo, por encima de esta temperatura, los grupos de platino comienzan a crecer debido al aumento de la movilidad de las partículas de platino sobre la superficie del soporte. El platino, con una temperatura de Hüttig próxima a 340 °C y una temperatura de Tammann cercana a 750 °C, no parece que vaya a sinterizar por el proceso de reducción a 350°C.

En la **tabla 3**, se muestran los resultados del análisis elemental para los catalizadores obtenidos.

Como se indicó con anterioridad, un aumento en la temperatura de pirólisis provoca una mayor grafitización del carbón resultante, con un rendimiento

menor hacia el carbón, porcentajes de carbono superiores y porcentajes de oxígeno inferiores en los materiales. La **tabla 3**, muestra que esta tendencia no varió tras la impregnación y reducción de los precursores de los metales. Atendiendo al proceso de impregnación y anclado de la fase activa, es bien conocido que un aumento en la funcionalización de los carbones, facilita el proceso de anclado de platino. Por lo que un aumento de la temperatura de pirólisis en el carbón reduce la funcionalización de la superficie carbonosa, provocando el efecto inverso al deseado, como se comprueba por el menor contenido en Pt de los catalizadores preparados sobre carbones pirolizados a elevada temperatura.

Tabla 3. Análisis elemental, carga metálica real (determinada por ICP) y punto zeta de los catalizadores obtenidos.

<i>Catalizadores</i>	<i>Análisis Elemental (% peso)</i>					<i>% Pt (% peso)</i>	<i>PZC</i>
	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>%O*</i>	<i>H/C</i>		
<i>Pt/C_{cel} 500°C N₂/H₂</i>	84,1	2,1	0,8	13	0,154	1,6±0,1	8,12
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	90,5	1,9	0,4	7,2	0,021	1,4±0,1	8,3
<i>Pt/C_{cel} 900°C N₂/H₂</i>	93,2	1,2	0,1	5,5	0,059	0,5±0,04	8,51

*Calculado por diferencia.

Acorde a los resultados de la **tabla 3**, se observó que para el carbón pirolizado a 500 y 700 °C se logró una impregnación casi completa de la fase activa, mientras que para el carbón obtenido a una temperatura más elevada (900 °C), el depósito fue ligeramente menor al valor nominal. Una explicación a este fenómeno puede estar correlacionada con el menor grado de funcionalización de la superficie en este material, que dificulta el anclado de la fase activa [50].

En cuanto al proceso de descomposición del precursor platínico, se sabe que la sal (NH₃)₄Pt(NO₃)₂, se descompone formando especies catiónicas, del tipo [Pt(NH₃)₄]²⁺, a pH dentro del intervalo de trabajo (8,8) [49-51]. De manera general, el proceso de anclado de la fase activa es complejo y depende de varios factores, desde la funcionalización de la superficie carbonosa, hasta del pH de la disolución a impregnar. Las impregnaciones se llevaron a cabo, en medio acuoso con una concentración del precursor de Pt próxima a 5·10⁻⁴ M, con un pH de la solución próximo a 8,8, resultando en una carga nominal final de Pt del 2% en peso.

Acorde a lo esperado, la **tabla 3** muestra que el contenido metálico real aumenta en los catalizadores conforme el pH de la solución usada para impregnar se aleja del valor del punto de carga cero (PZC) del correspondiente carbón, que varía según la tendencia: $C_{\text{cel}} 500\text{ }^{\circ}\text{C} < C_{\text{cel}} 700\text{ }^{\circ}\text{C} < C_{\text{cel}} 900\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 8,51$.

El PZC de los carbones pirolíticos es aproximadamente 8, lo que da como resultado una superficie cargada positivamente a pHs por debajo de este valor y una superficie cargada negativamente a valores superiores. Las diferencias en los valores de PZC de los carbones proceden de las diferencias en el contenido de grupos superficiales oxigenados que varían el pH según su naturaleza ácida o básica. Por lo tanto, el precursor metálico cargado es atraído a la superficie vía fuerzas de coulomb a un pH distinto por debajo o por encima del PZC del soporte, dependiendo de la carga superficial [52].

Por otra parte, se evaluó el tamaño promedio de las partículas metálicas, mediante difracción de rayos x y microscopía TEM, **figuras 2 y 3**. Aunque a priori, es lógico pensar que un aumento en los grupos oxigenados superficiales del carbón, llevaría hacia un mayor anclaje de la fase activa, y una posterior mejor dispersión de la misma por la superficie carbonosa, la tendencia que se encontró en los catalizadores reducidos no es directa (**tabla 4**).

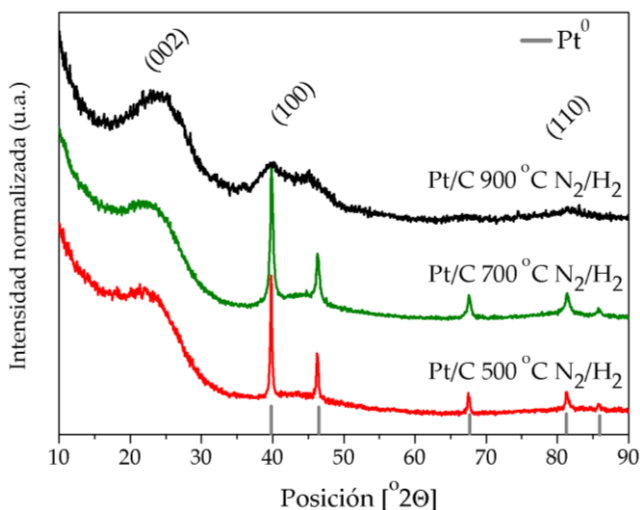


Figura 2. Espectro de difracción de rayos x, en función de la temperatura de pirólisis del soporte.

En todos los casos, se pudo determinar que el proceso de reducción de la fase activa a 350 °C es satisfactorio, independientemente de la temperatura de pirólisis del carbón usado como soporte, encontrándose por DRX tan sólo picos

de difracción adscritos a la fase de platino metálico, (Cúbico, ICDD 00-004-0802, Fm-3m) a $2\theta \approx 39,7^\circ, 46,2^\circ, 67,4^\circ, 82,2^\circ$ y 86° correspondientes a las familias de planos {111}, {200}, {220}, {311} y {222}.

Tabla 4. Parámetros estructurales del soporte calculados a partir de DRX, tamaño de partícula de Pt y dispersión calculada a partir de microscopía TEM.

Catalizadores	DRX			TEM	
	Platino	Carbón		Platino	
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)
<i>C_{cel} 500°C N₂/H₂</i>	-	13	1,3	-	-
<i>C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	-	15	1,7	-	-
<i>C_{cel} 900°C N₂/H₂</i>	-	18	1,9	-	-
<i>Pt/C_{cel} 500°C N₂/H₂</i>	12	16	1,5	12,1 ± 11	12,3
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	9	14	1,6	8,7 ± 5,5	16,1
<i>Pt/C_{cel} 900°C N₂/H₂</i>	3,1	13	1,8	5,9 ± 3,2	22,6

Es claro que al emplear como soporte un carbón pirolizado a alta temperatura, las partículas de platino metálico depositadas presentan un menor tamaño, 3-4 nm, que al emplear carbones pirolizados a menor temperatura. Este aumento es progresivo con la disminución de la temperatura de pirólisis, alcanzando valores promedios de 12 nm. Acorde a lo propuesto con anterioridad, la superficie del catalizador al realizar la impregnación debe estar cargada más negativamente conforme nos alejamos del punto de carga cero del carbón (≈ 8), favoreciendo la interacción entre los cationes del precursor y los grupos ácidos del soporte por precipitación electrostática, y conduciendo a mayores cargas de Pt pero mayores tamaños. De modo que, para el catalizador soportado sobre el carbón pirolizado a 500 °C, la carga metálica real será completa, pero el tamaño de partícula será mayor debido a esta rápida precipitación sobre el soporte. A medida que aumentamos la temperatura de pirólisis, el PZC del carbón aumenta aproximándose al valor del pH de la solución y la interacción es menos rápida. Lo que provoca la obtención de catalizadores con una menor carga metálica, pero tamaños de partícula menores y dispersiones mayores. En buena concordancia con los resultados de DRX, la microscopía TEM mostró

resultados similares para el tamaño promedio de partícula de la fase activa, figura 3.

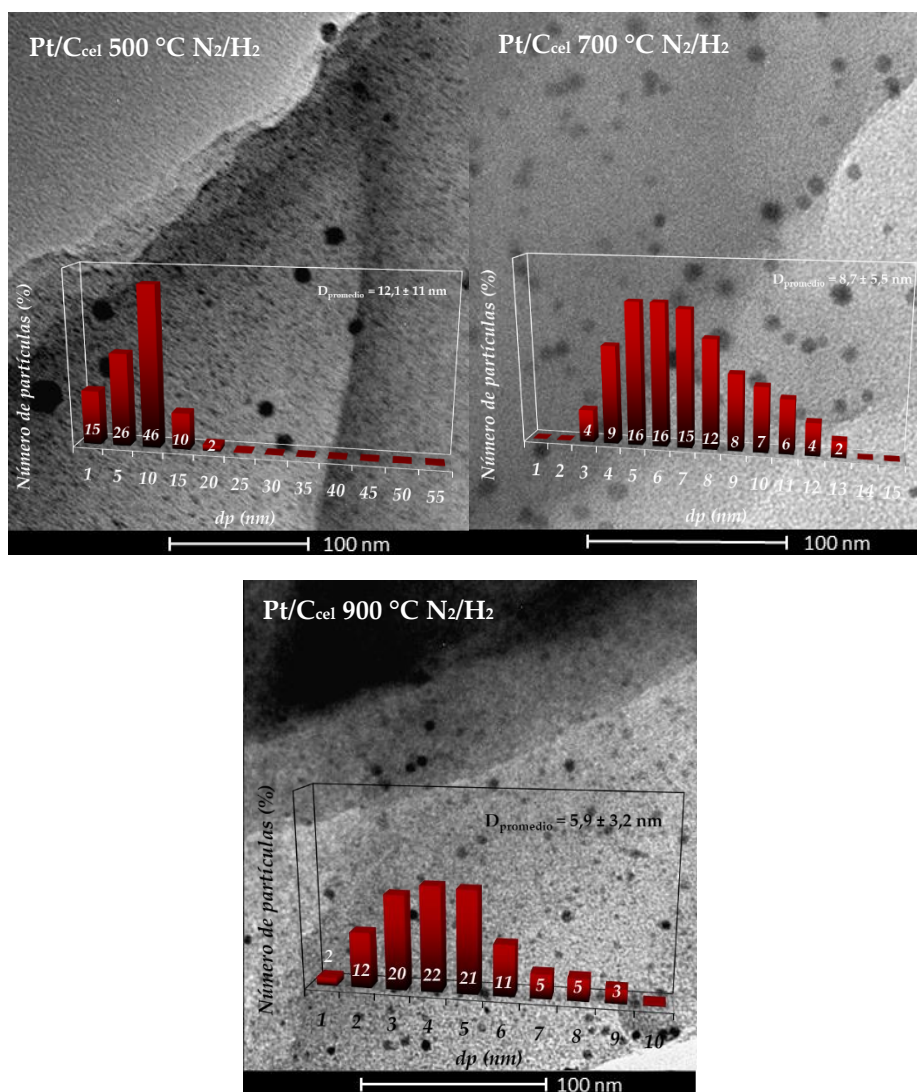


Figura 3. Micrografías TEM de las muestras para la influencia de la temperatura de pirólisis del carbón biomásico.

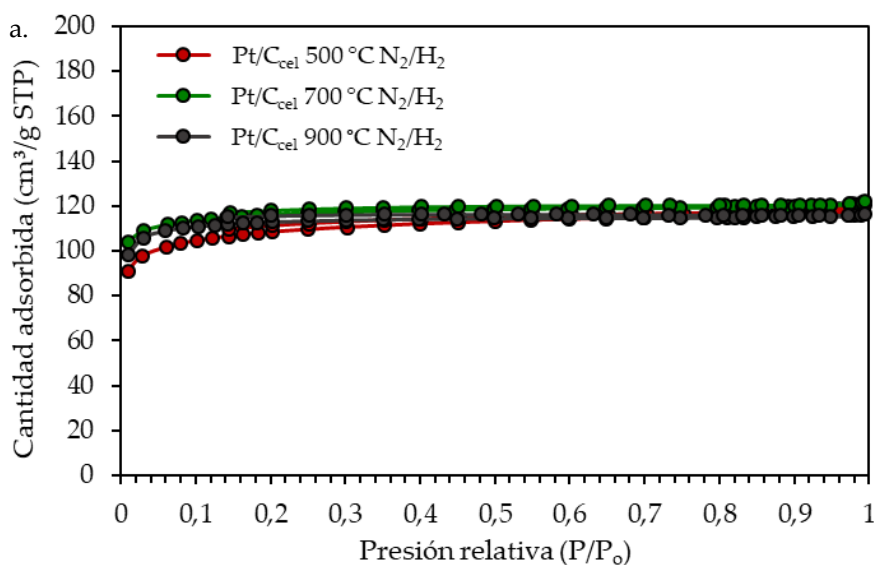
Es conocido [50] que la interacción metal-carbón es favorecida por la presencia de grupos oxigenados en superficie, que hacen que la superficie del carbón sea más hidrófila y, por lo tanto, se logra una mejor dispersión del precursor de platino. Sin embargo, después de la reducción con hidrógeno a 350 °C, una buena parte de los grupos oxigenados superficiales se descomponen [50], y los que permanecen, afectan la deslocalización electrónica en los sitios π , lo que

debilita su capacidad para actuar como centros de anclaje. De hecho, ha sido reportado que estos grupos superficiales oxigenados que permanecen en el soporte después de la reducción del catalizador en hidrógeno, tienen un efecto negativo en la interacción metal-soporte [50]

Como resultado de esto, se obtiene una mejor dispersión de platino y una mejor resistencia a la sinterización cuando el soporte de carbón vegetal pregrafitizado está libre de grupos superficiales de oxígeno [53], aunque por el contrario la carga metálica en estos catalizadores disminuye.

Ha sido reportado que los grupos superficiales oxigenados más estables, que permanecen en el soporte después de la reducción del catalizador en hidrógeno, tienen un efecto negativo en la interacción metal-soporte [50].

Otro aspecto importante en el diseño de catalizadores, son sus propiedades texturales. Los resultados de las isothermas de fisisorción de nitrógeno de los sólidos preparados se muestran en la **figura 4** y en la **tabla 5**.



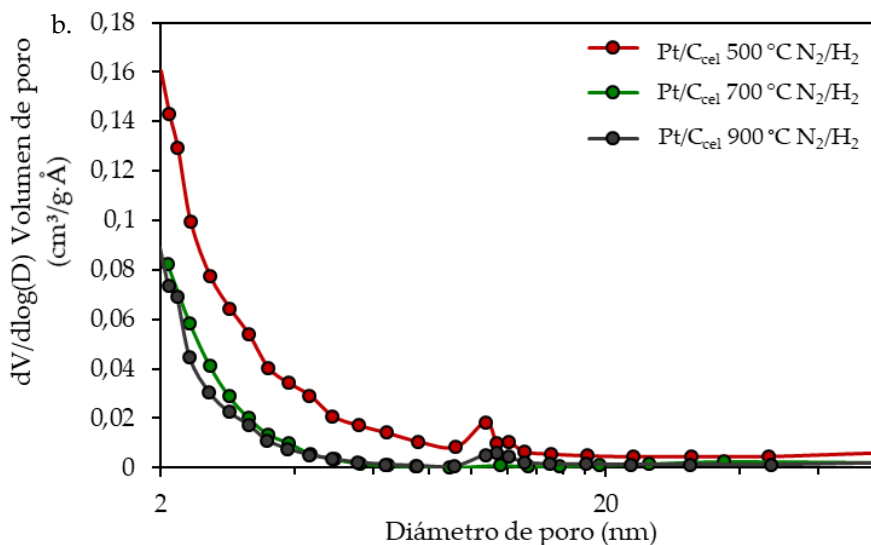


Figura 4. a. Isotermas de absorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores y **b.** la distribución de tamaños de poro.

El depósito de la fase activa lleva a la disminución de la superficie específica y del porcentaje de microporosidad en los sólidos.

Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores.

<i>Catalizadores</i>	S_{BET} (m ² /g)	$S_{Externa}$ (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>C_{cel} 500 °C N₂/H₂</i>	403	57	86	0,166	4,3
<i>Pt/C_{cel} 500 °C N₂/H₂</i>	366	83	77	0,039	2,0
<i>C_{cel} 700 °C N₂/H₂</i>	370	47	84	0,019	3,2
<i>Pt/C_{cel} 700 °C N₂/H₂</i>	361	66	82	0,023	1,9
<i>C_{cel} 900 °C N₂/H₂</i>	368	32	91,3	0,014	3,0
<i>Pt/C_{cel} 900 °C N₂/H₂</i>	305	35	88	0,017	1,9

Igualmente, el volumen de los poros de los catalizadores aumenta con respecto al del carbón de partida, mientras que el diámetro de poro promedio disminuye. Suponiendo el depósito del 2% en peso de platino, el cambio teórico en el volumen de poro específico, debido a la masa y el volumen de platino es inferior al porcentaje de caída de volumen. Por lo tanto, la caída observada (que puede llegar a ser del 10%) se debe probablemente al bloqueo de poros por el platino o al colapso parcial del sistema de poros.

3.1.1.1. Actividad Catalítica.

La actividad catalítica en términos de conversión de CO en función de la temperatura, para los tres catalizadores se muestra en la **figura 5**.

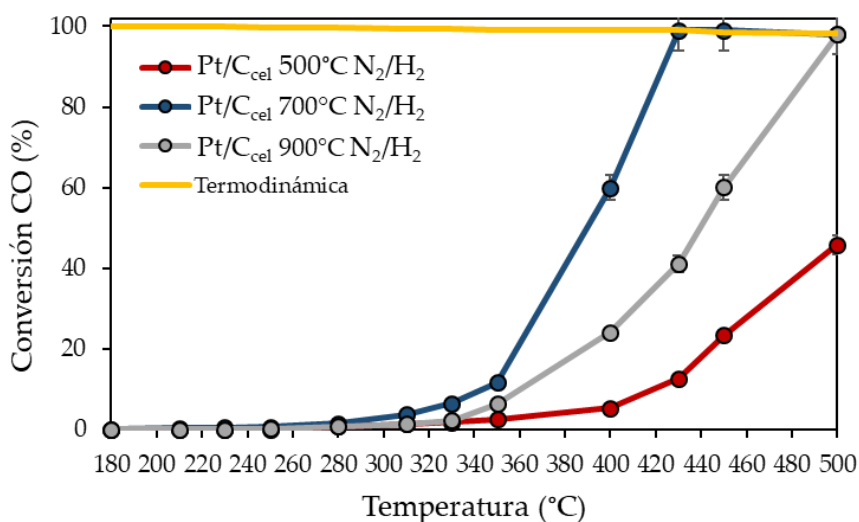


Figura 5. Conversión de CO para los catalizadores de platino en función de la temperatura de pirólisis del soporte.

La mayor actividad catalítica la presenta el catalizador soportado en el carbón pirolizado a 700 °C, el cual se muestra activo a temperaturas superiores a 310 °C, y alcanza la conversión de equilibrio termodinámico a 430 °C. Por tanto, este sólido muestra una buena actividad para trabajar en condiciones de WGS de media temperatura. El catalizador soportado sobre carbón pirolizado a 500 °C presenta la menor actividad, debida a su mayor tamaño de partícula de Pt (ver **tabla 4**). Finalmente, el catalizador soportado sobre el carbón pirolizado a la mayor temperatura (900 °C), a pesar de ser el catalizador con menor tamaño de partícula de Pt y mayores dispersiones metálicas, muestra una actividad catalítica intermedia a los dos catalizadores, debido probablemente a su menor contenido en platino metálico (ver **tabla 4**).

Estos resultados son comparables a los de otros catalizadores de platino soportados sobre carbón reportados en la literatura para la reacción de WGS [39,54]. En estos estudios, se evidenció que el platino soportado sobre carbón es casi inactivo en el intervalo de temperaturas para la reacción de WGS a baja temperatura.

Con objeto de normalizar la actividad catalítica por superficie expuesta de platino (teniendo en cuenta por tanto la carga real en platino y su dispersión metálica), se calculó la actividad catalítica en términos de la frecuencia de recarga (TOF) a la temperatura de 310 °C (por debajo de valores de conversión del 10%) y los resultados obtenidos se presentan en la **figura 6**.

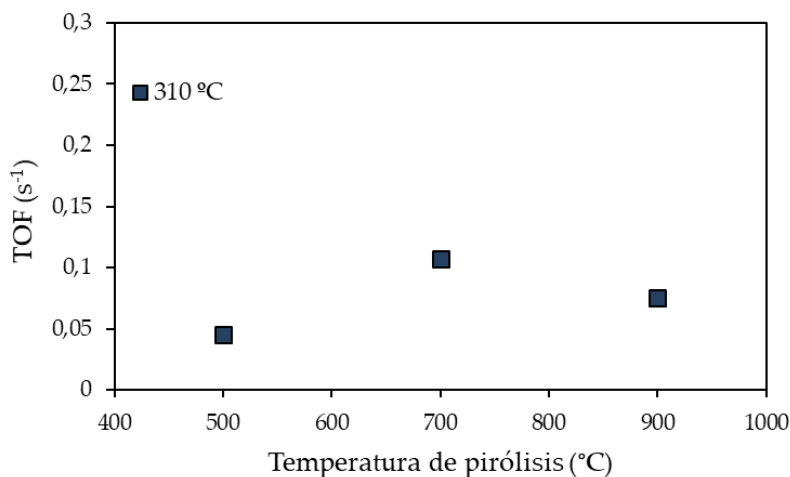


Figura 6. TOF para la para los catalizadores de platino en función de la temperatura de pirólisis del soporte.

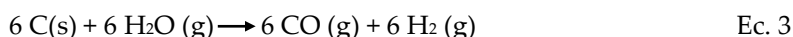
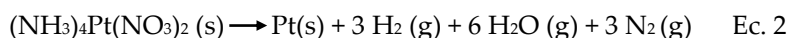
La frecuencia de recarga (TOF) expresada como moles de CO convertidos por segundo, por mol de platino expuesto en base a la dispersión calculada por TEM (ver **Anexo I**), muestra que el catalizador soportado sobre carbón pirolizado a temperatura media (700°C) sigue exhibiendo la mayor actividad catalítica por mol de fase activa.

3.1.2. Influencia del promotor alcalino.

Con objeto de evaluar la influencia del promotor alcalino, se preparó una primera serie de catalizadores con un 5% en peso de sodio y 2% de platino nominal sobre los soportes preparados por pirólisis de celulosa microcristalina, a las tres temperaturas estudiadas (500, 700 y 900 °C).

Dado que el carbonato sódico, ha sido propuesto como catalizador de gasificación de carbón, no es raro pensar, que durante el proceso de activación/reducción de la fase activa, el carbón usado como soporte catalítico, se gasifique parcialmente en presencia de carbonato sódico.

1 precursor de Pt se descompone exotérmicamente a 260 °C según la ecuación 2, generando agua.



Esta agua, puede gasificar el carbón, formando monóxido de carbono e hidrógeno (Ec. 3). Por lo que finalmente por cada mol de precursor metálico formado se podrían llegar a formar hasta 9 moles de hidrógeno totales [56].

En la **tabla 6**, se muestran los resultados obtenidos para el análisis elemental de las muestras, encontrándose una disminución significativa, en el porcentaje de carbono para el catalizador promovido con sodio, con respecto al catalizador libre de sodio. Esta caída es consecuente con el aumento en el porcentaje de oxígeno, aunque hay que tener en cuenta que éste es calculado por diferencia, de forma que el contenido en Na también se contabiliza, así como el posible oxígeno asociado a sus grupos carbonatos.

Tabla 6. Análisis elemental y carga metálica real de los catalizadores, calculada por ICP.

Catalizadores	Análisis Elemental					% Metal [ICP]	
	%C	%H	%N	%O*	H/C	Pt	Na
<i>Pt-Na/C_{cel} 500°C N₂/H₂</i>	75,1	1,4	0,3	23,2	0,31	2,0±0,03	4,8±0,09
<i>Pt-Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	79	1,1	0,1	19,8	0,014	2±0,03	3,1±0,05
<i>Pt-Na/C_{cel} 900°C N₂/H₂</i>	83,6	0,5	0,1	15,8	0,189	1±0,02	6,2±0,3
<i>Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	80,9	1,2	0,1	17,8	0,015	--	5,7±0,04

*Calculado por diferencia.

El porcentaje de hidrógeno disminuye para los catalizadores promovidos con álcali, siendo esta disminución mayor conforme aumenta la temperatura de pirólisis a la que fue obtenido el soporte, indicando que el carbón alifático ha sido gasificado preferentemente, resultando en un carbón más aromático tras el proceso de reducción [50]. Esto lleva a una disminución en la relación H/C en los catalizadores promovidos por sodio con respecto a los catalizadores libres de álcali. Este mismo efecto, fue encontrado para un sólido de referencia preparado sin platino (Na/C_{cel} 700°C N_2/H_2), en donde la relación H/C fue parecida a la encontrada en el catalizador promovido con álcali a la misma temperatura.

Los contenidos de platino en los catalizadores con Na disminuyó con el aumento de la temperatura de pirólisis del soporte. En este caso, y aunque la tendencia encontrada fue la misma que para los catalizadores monometálicos, la disminución en la carga metálica fue mucho más acentuada. Esto puede estar relacionado con el hecho de que el pH de la solución de precursores de Pt y Na aumentó considerablemente con respecto al de platino, tomando un valor de 11,2. Lo que hizo que este efecto comentado con anterioridad fuese más acusado en estas muestras.

En todos los casos el proceso de reducción de la fase activa ha sido completamente satisfactorio, como se muestra en los diagramas de difracción de rayos x de las muestras, **figura 7**.

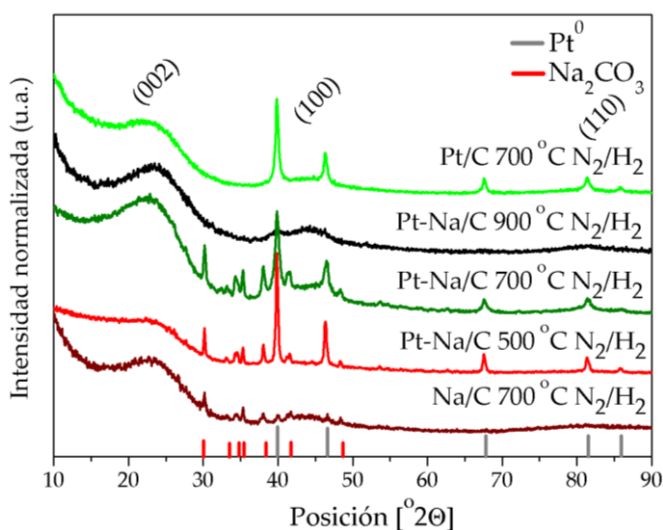
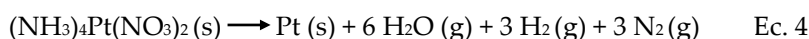


Figura 7. Espectro de difracción de rayos X, para la influencia del promotor alcalino.

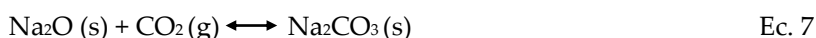
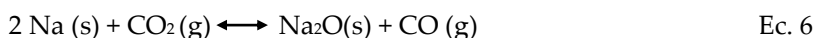
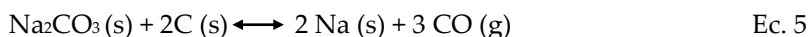
Se encontraron picos correlacionados únicamente con la fase *fcc* de platino metálico, (Cúbico, ICDD 00-004-0802, Fm-3m) a $2\theta \approx 39,7^\circ, 46,2^\circ, 67,4^\circ, 82,2^\circ$ y 86° correspondientes a las familias de planos {111}, {200}, {220}, {311} y {222}. Igualmente y aunque en condiciones de reacción no se pueda descartar la reducción de la sal alcalina, en todos los casos se detectó sólo carbonato sódico, (Monoclínico, ICDD 01-077-2082, C2/m) a $2\theta \approx 26^\circ, 27,6^\circ, 30^\circ, 33^\circ, 34,5^\circ, 35,2^\circ, 38^\circ, 41,5^\circ, 44,5^\circ, 48,2^\circ, 53,6^\circ$ y $54,7^\circ$, correspondientes a las familias de planos {111}, {201}, {002}, {-202}, {-112}, {310}, {112}, {-221}, {221}, {-222}, {-313} y {420}.

La presencia de carbonato sódico no tiene por qué implicar necesariamente que no se haya modificado durante reacción, porque no puede ser descartado, que, en condiciones de activación, el carbonato sódico en combinación con la reducción del precursor metálico, descomponga para la formación del óxido, que posteriormente se re-carbonate en presencia de CO₂, según las siguientes reacciones:

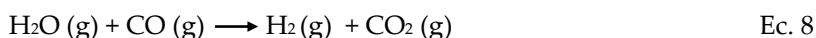
Reducción del precursor de la fase activa:



Descomposición/Recarbonatación del carbonato sódico:



El agua generada en la ec. 4, puede reaccionar con el CO, formado según la ec. 5 para la formación de CO₂ e H₂, según la ecuación de WGS, ec. 8:



Además, se puede producir una gasificación parcial del soporte carbonoso, y la sinterización de la fase activa. Para aprobar o descartar este efecto, se calcularon los tamaños promedios de cristalito de Pt, mediante la ecuación de Scherrer en todos los catalizadores.

Como se muestra en la **tabla 7**, la adición del metal alcalino, lleva al aumento del tamaño de cristalito promedio desde 4,4 nm para el catalizador soportado sobre el carbón pirolizado a la más alta temperatura, hasta 43 nm para el catalizador soportado sobre el carbón pirolizado a la temperatura más baja.

Tabla 7. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX y tamaño de partícula y dispersión de tamaño calculada a partir de microscopía TEM.

<i>Catalizadores</i>	DRX			TEM	
	Platino	Carbón		Platino	
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	9	14	1,6	8,7 ± 5,5	16,1
<i>Pt-Na/C_{cel} 500°C N₂/H₂</i>	42,7	16	1,6	37 ± 38	3,7
<i>Pt-Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	19	15	1,8	24 ± 11	6,1
<i>Pt-Na/C_{cel} 900°C N₂/H₂</i>	4,4	15	1,9	5,1 ± 3,9	25,9
<i>Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	--	14	1,8	--	--

* --= No disponible.

En comparación entre el catalizador monometálico y el catalizador bimetálico, se encontró un claro aumento del tamaño de cristalito promedio.

Esto puede ser, debido a varios efectos, el primero de ellos se basa en el proceso de gasificación parcial del carbón en presencia de carbonato sódico, que lleve a la pérdida de superficie específica, provocando la movilidad de las partículas en reacción, y llevando a su sinterizado. Por otro lado, y al igual que para el catalizador monometálico, se podría dar un posible efecto de desorción de especies oxigenadas, que sirvan de anclaje de la fase activa durante el proceso de activación, que lleve al sinterizado de la fase activa. O una variación en el pH de la solución de precursores, que lleve a la estabilización de otros complejos de platino que terminen precipitando, o bien una disminución en el pH de la solución acuosa a impregnar que desplace el valor de pH hacia valores próximos al PZC del carbón, facilitando la movilidad de las partículas en superficie y provocando su sinterización.

Por otra parte, dado que el punto de carga cero de estos carbones es próximo a pH 8 y las disoluciones acuosas presentan un pH de 11,2, se puede provocar una estabilización de complejos de platino, en donde los ligandos amino han sido sustituidos por ligandos acuo o hidroxilo. Dado que el pH de la solución es altamente alcalino, cabe pensar que la sustitución de ligandos será por ligandos hidroxilo, que servirían de centros de anclaje de estas especies sobre la superficie carbonosa.

En buena concordancia con los resultados obtenidos por DRX, las micrografías TEM representativas, mostradas en la **figura 8**, ponen de manifiesto una distribución de tamaños de partículas heterogénea para los catalizadores promovidos con álcali, **tabla 7**.

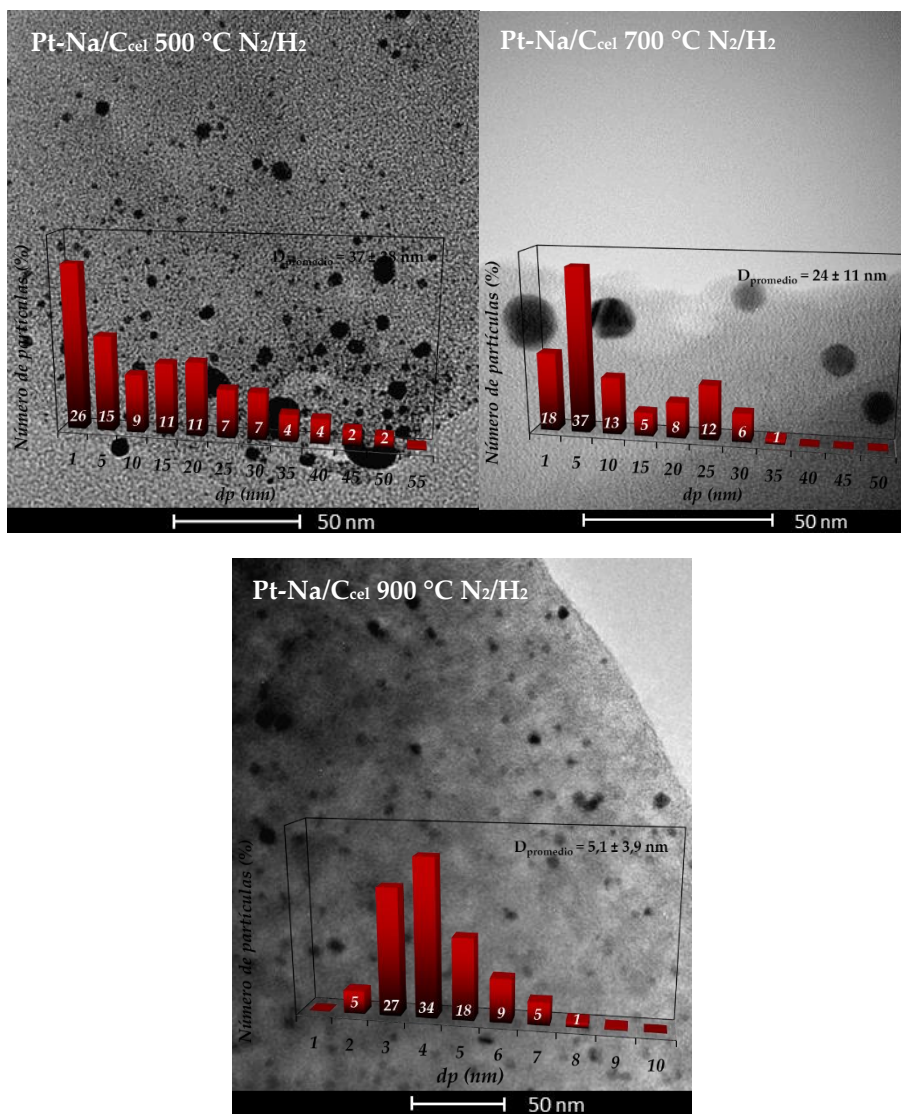


Figura 8. Micrografía TEM catalizadores Pt-Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂ con respecto a la temperatura de pirólisis.

La adición de la sal alcalina, genera catalizadores con una distribución más heterogénea, con tamaños de partículas de hasta 1 nm, junto con algunas

partículas grandes de alrededor de 25 nm, estimando el tamaño de partícula promedio en 24 nm.

Una vez descartado el efecto de la sinterización por aproximación del pH al punto de carga cero de los carbones, cabría pensar que esta sinterización está facilitada por posibles problemas de gasificación de la superficie carbonosa. Sin embargo, este efecto ha sido también descrito en catalizadores soportados sobre óxidos mixtos, [57], por lo que el efecto de la gasificación del soporte de carbón, si la tuviese, estaría minimizado.

Este aumento del tamaño de partícula de la fase activa con la introducción de metales alcalinos y alcalinotérreos, como sodio o potasio, ha sido previamente reportado en la literatura [58,59]. Dado que el carbonato de sodio, no se encontró mediante microscopía TEM en el catalizador promovido, se descartó realizar el estudio de microscopía sobre el catalizador $Na/C_{cel} 700^\circ C N_2/H_2$.

Por otro lado, se realizó un estudio mediante fisisorción de nitrógeno de las muestras. Las isothermas de adsorción para todos los catalizadores se muestran en la **figura 9**.

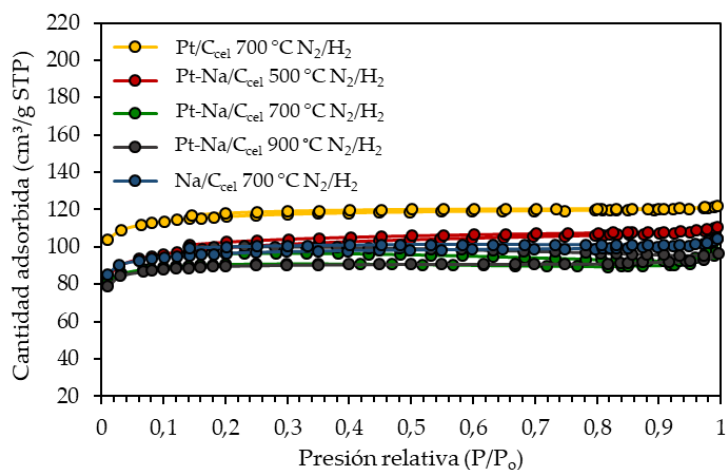


Figura 9. Isothermas de absorción-desorción N_2 a 77 K de los catalizadores preparados para el estudio de la influencia del promotor alcalino.

Todos los sólidos mostraron isothermas tipo I, característica de sólidos mayoritariamente microporosos. En este sentido se encontró una pérdida de superficie específica S_{BET} , con respecto al catalizador monometálico a la misma temperatura de pirólisis. De la misma manera, un aumento en la temperatura

de pirólisis provoca una disminución en la superficie específica, al igual que se encontró para los catalizadores monometálicos, **tabla 8**.

Tabla 8. Propiedades texturales de los catalizadores.

<i>Catalizadores</i>	S_{BET} (m ² /g)	$S_{Externa}$ (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>Pt-Na/C_{cel}500 °C N₂/H₂</i>	337	74	78	0,036	2,0
<i>Pt-Na/C_{cel}700 °C N₂/H₂</i>	303	31	89,8	0,021	1,94
<i>Pt-Na/C_{cel}900 °C N₂/H₂</i>	300	25	92	0,017	1,91
<i>Na/C_{cel}700 °C N₂/H₂</i>	308	40	87	0,018	1,93

La impregnación conjunta con el promotor alcalino lleva a la disminución de la superficie específica, y a un aumento del porcentaje de microporosidad, acusado al bloqueo parcial de los poros por depósito del metal alcalino. Esto lleva a la pérdida de superficie externa y a la disminución del volumen de poro, siendo este efecto más acusado que lo observado para los catalizadores monometálicos (ver **tabla 8**).

De cualquiera de las maneras, posibles eventos de gasificación del carbón tampoco pueden ser totalmente descartados, debido a que, en presencia de sodio existe un claro aumento del porcentaje de microporosidad con respecto al soporte de carbón, aunque la superficie específica cae considerablemente. En este efecto, los posibles problemas de gasificación llevarían a la modificación superficial del carbón, resultando en una pérdida de superficie considerable y en un cambio de la morfología de las partículas carbonosas, **figura 10**.

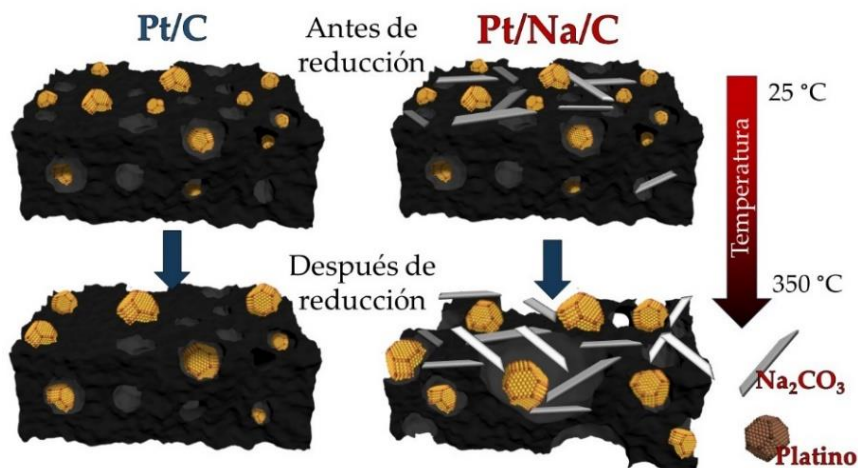
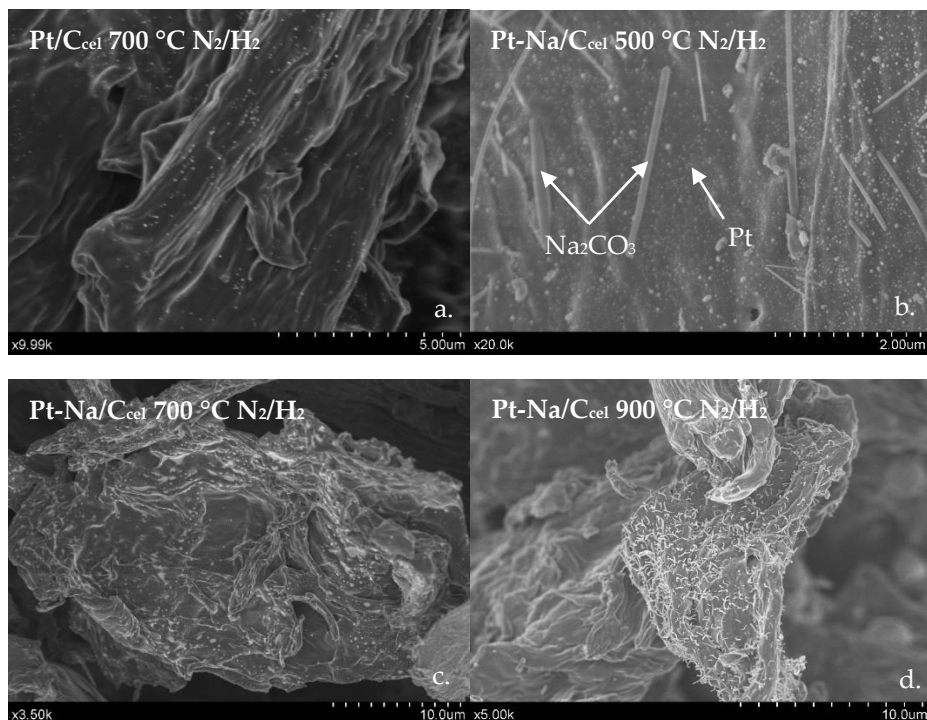


Figura 10. Esquema de la influencia del proceso de reducción sobre las propiedades texturales del carbón obtenido a baja temperatura.

Para evaluar posibles cambios en la morfología de las partículas de los distintos catalizadores, se realizó un estudio mediante microscopía de barrido electrónico, y las micrografías representativas se muestran en la **figura 11**.



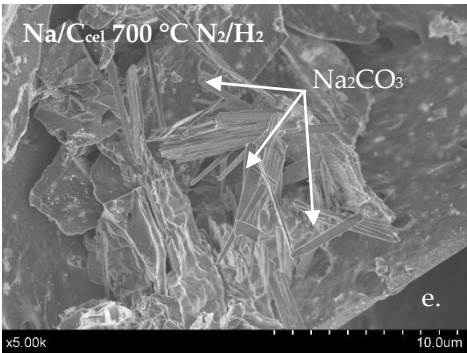


Figura 11. Micrografía SEM para la influencia del promotor alcalino **a.** Pt/C_{cel} 700 °C N₂/H₂, **b.** Pt-Na/C_{cel} 500 °C N₂/H₂, **c.** Pt-Na/C_{cel} 700 °C N₂/H₂, **d.** Pt-Na/C_{cel} 900 °C N₂/H₂ y **e.** Na/C_{cel} 700 °C N₂/H₂.

La morfología de las partículas de carbón no cambia significativamente para todos los catalizadores, aunque son apreciable pequeñas diferencias.

En comparación con el catalizador monometálico el carbón mostrado en el catalizador promovido, parece ser un carbón más rugoso y amorfo, acorde a los resultados de DRX, en donde el parámetro de empaquetamiento R, aumenta para este catalizador, **tabla 7**.

Se realizó un análisis semicuantitativo mediante EDX, para la muestra Pt-Na/C_{cel} 500 °C N₂/H₂, en donde se encontraron porcentajes en peso próximos a los obtenidos por análisis elemental de la misma muestra, **tabla 9** y **figura 12**.

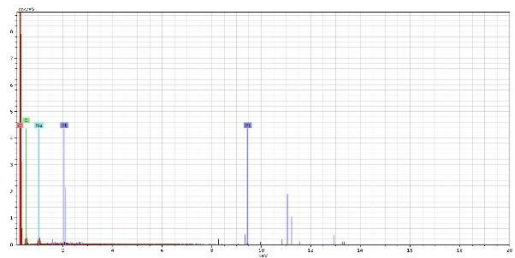


Tabla 9. Análisis EDX SEM.

Elemento	[%p.p.]	[%at.]
Carbono	71,8	78,9
Oxígeno	23,5	19,4
Platino	1,9	0,1
Sodio	2,8	1,6

Figura 12 y **tabla 9.** Análisis semicuantitativo EDX para el catalizador promovido con álcali, Pt-Na/C_{cel} 500 °C N₂/H₂.

Para conseguir una mejor caracterización de la superficie catalítica, y de esta manera poder comprender el efecto del sodio, se realizó un estudio por XPS de las muestras más significativas y los resultados obtenidos se muestran en la **figura 13**.

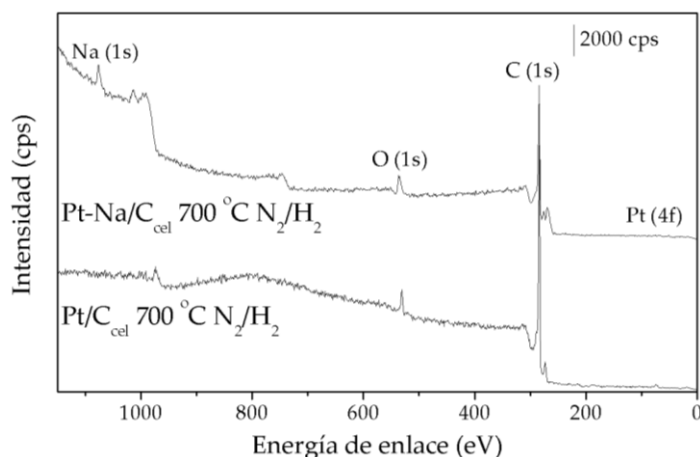


Figura 13. Espectro general XPS para las muestras.

La composición atómica superficial de los catalizadores fue calculada mediante análisis semicuantitativo del espectro general de cada una de las muestras, y los resultados obtenidos se encuentran tabulados en la **tabla 9**.

La composición atómica superficial de los catalizadores es razonablemente próxima a la obtenida mediante análisis elemental.

Tabla 10. Composición atómica superficial de los catalizadores.

Catalizadores	C % At.	O % At.	Na % At.	Pt % At.	O/C	Na/Pt
Pt/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	88,57	9,82	0	1,60	0,111	--
Pt-Na/C _{cel} 700 °C N ₂ /H ₂	64,55	17,30	16,93	1,22	0,094	13,9

La introducción de metal alcalino en la muestra provoca una disminución del porcentaje de carbono en la superficie del catalizador, indicando el cubrimiento del soporte con Na₂CO₃. Por otro lado, la disponibilidad superficial de la fase activa (Pt) en superficie, disminuye de la misma manera. Esto podría indicar un recubrimiento parcial de las partículas de platino, con varias capas de metal alcalino dispersado sobre la superficie de los catalizadores, o bien a la presencia de partículas de mayor tamaño en estas muestras que hacen que la dispersión metálica baje considerablemente. Resultados parecidos fueron encontrados con anterioridad por el grupo de la profesora Flytzani-Stephanopoulos sobre catalizadores Pt-Na/Al₂O₃ [36]. Haciendo referencia al porcentaje superficial de oxígeno la introducción de sodio en la muestra provoca un aumento

considerable del mismo, derivado de los grupos carbonatos de la sal del metal alcalino. A consecuencia de este efecto, la relación O/C superficial aumenta con la presencia de sodio en la muestra, y la relación Na/Pt, queda por encima de los valores nominales buscados (13,6), lo que podría indicar que la carga sódica se encuentra mayoritariamente disponible en superficie, y que la carga de fase activa se encuentra parcialmente bloqueada o bien por depósitos carbonosos o por recubrimiento de carbonato sódico.

Para una evaluación más profunda, se analizaron los espectros XPS para los niveles de C(1s), O(1s), Pt(4f) y Na(1s), que se muestran en la **figura 14**.

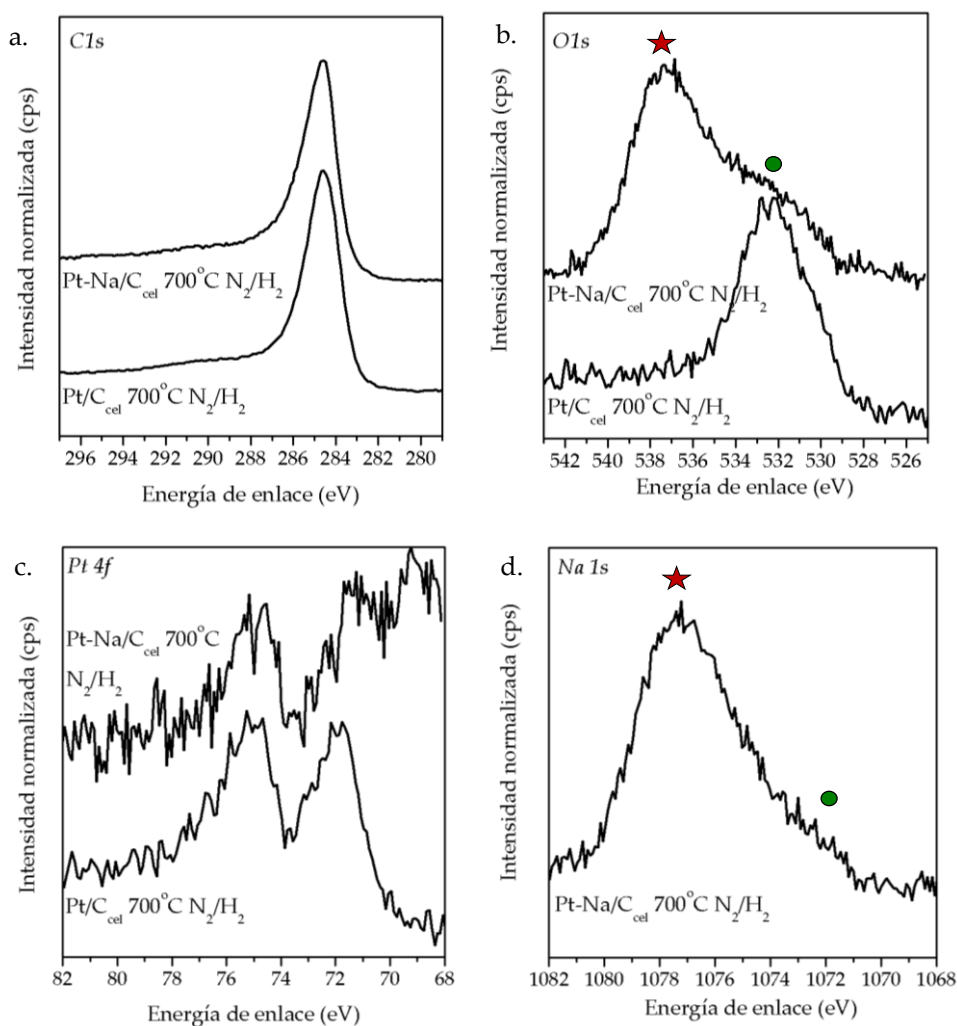


Figura 14. Espectro XPS **a.** C(1s) **b.** O(1s) **c.** Pt(4f) y **d.** Na(1s) para la influencia del promotor alcalino.

El espectro XPS zona de O (1s) para el catalizador monometálico Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂, aunque no mostrado por motivos de simplicidad, se deconvolucionó en 3 picos asociados a los grupos carboxilo, C=O (530-531,5 eV), fenoles y éter, C-OH, C-O-C (532,5-533,1 eV) y grupos oxigenados de H₂O/O₂ fisisorbido sobre el carbón (534,5-535,8 eV) [60]. El espectro XPS zona de O 1s para el catalizador promovido con sodio proporciona información adicional (**Fig. 14b**). En este catalizador, es difícil asignar picos asociados a los grupos carbonatos del carbonato sódico, dado su solapamiento con otras asignaciones próximas entre sí (531,5 eV) [61]. Sin embargo, es característico la aparición de un nuevo pico, situado a 537,2 eV en la muestra promovida con sodio. Este pico ha sido asignado con anterioridad a la presencia de oxígeno fisisorbido sobre la superficie del carbón [60-62]. Este hecho podría explicar un posible aumento de la movilidad de grupos oxigenados, a través de la matriz carbonosa del catalizador con la presencia de sodio, pudiendo estas especies estar implicadas en el ciclo catalítico [63]. La adición de Na cambia significativamente el espectro 4f de Pt. Para la muestra promovida con sodio (**Fig. 18c**), la energía de enlace de Pt 4f disminuye significativamente en intensidad. Esta disminución en intensidad, está directamente relacionada con la proporción de la especie en la superficie, indicando un recubrimiento parcial por carbonato sódico en esta muestra.

Por último, la muestra promovida con sodio, muestra dos picos de diferente intensidad en su espectro XPS para la señal de Na (1s). La primera contribución situada a 1071,5 eV (●) asignada a especies de carbonato sódico [64], y una contribución mayor a mayores valores de energía de enlace (≈1076,7 eV), asociada a una especie, en principio, desconocida (★). Esta especie sódica situada a elevadas energías de enlace ha sido previamente reportada en la literatura [39-64] asignada a la formación de complejos basados en Pt-O_y-(OH)_x-Na soportados sobre las paredes de nanotubos de carbono.

3.1.2.1. Actividad catalítica.

La actividad catalítica en términos de conversión de CO en función de la temperatura, para los catalizadores se muestra en la **figura 15**.

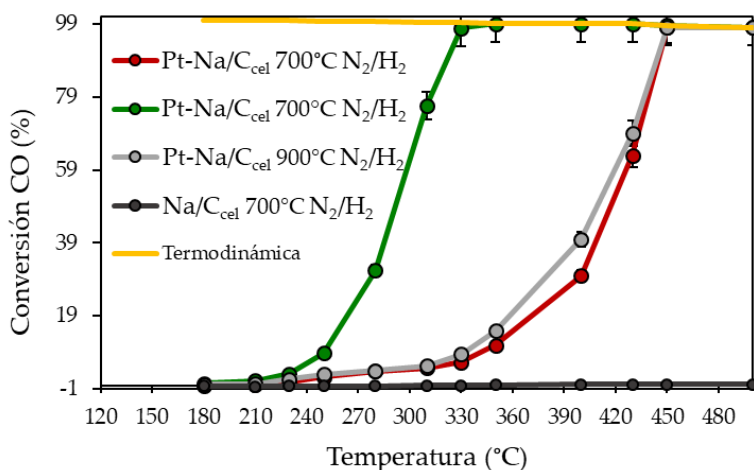
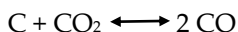


Figura 15. Conversión de CO para los catalizadores considerados.

En primer lugar, el catalizador sin platino, Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂, no se mostró activo en reacción dentro del intervalo de temperatura medido (180-500 °C). Incluso, se obtuvieron conversiones negativas de CO, lo que sugiere que es un catalizador de gasificación de carbón, como se propone en la literatura [65] según las ecuaciones 5, 6 y 7 del presente manuscrito. Resultando de la combinación de todas las reacciones consecutivas anteriores tenemos la reacción de desproporción del carbón, o reacción de Boudouard.



Ec. 9

Este resultado descartaría al metal alcalino como fase activa, o sea, responsable por sí mismo de la actividad a la reacción de WGS.

Respecto a los catalizadores bimetálicos, se encontró una tendencia similar a la de los sistemas monometálicos, siendo el mejor catalizador el preparado sobre el soporte pirolizado a 700°C.

Comparando los resultados de los catalizadores con Na respecto a los de los sistemas sin Na (**figura 5**), se observa la adición de sodio al catalizador desplaza la curva de conversión aproximadamente 100 °C hacia temperaturas menores. La mejoría en el rendimiento catalítico del catalizador promovido por Na

puede explicarse teniendo en cuenta los cambios inducidos por el metal alcalino en la estructura electrónica de los sitios activos de Pt. Para el mejor catalizador, en estas condiciones de reacción, el equilibrio termodinámico se alcanza a 320 °C. Aunque aún no se ha conseguido determinar con una total precisión, el papel del promotor alcalino en la reacción de WGS podría estar relacionado con la creación de nuevos sitios en el Pt que favorezcan la adsorción de CO, o en contacto íntimo con el metal dispersado para facilitar la disociación del agua.

Panagiotopoulou y Kondarides [29] y Zhu y cols. [30] también han observado un efecto promocional similar del Na en los catalizadores de platino soportados en TiO₂ y concluyeron que la adición de metal alcalino crea nuevos sitios activos en la interfaz metal/sopORTE y también aumenta la reducibilidad del soporte.

Por otro lado, Pedrero y cols. [66] atribuyeron el efecto promotor del Na al aumento de la reacción de desproporción (o disociación) de CO, impulsado por la formación de carbonatos alcalinos. Los autores argumentaron que, al dejar el carbono no reactivo en Pt, se inhibe el crecimiento de las monocapas de CO y la superficie libre de Pt se vuelve más activa. De acuerdo a esta afirmación, la mayor propensión a dejar carbono en la superficie se vería respaldada por enlaces Pt-C más fuertes como resultado de la donación de electrones del metal alcalino. La evidencia experimental [67-69] y teórica [70] ha demostrado que los metales alcalinos debilitan el enlace C-O al tiempo que fortalecen el enlace metal-carbono. Sin embargo, otros estudios han observado la tendencia opuesta (es decir, el debilitamiento del enlace Pt-C), que puede indicar una interacción directa entre el metal alcalino y el CO [71].

Cybulski y cols. [72] informaron que la presencia de sodio tiene un efecto sinérgico con el platino sobre catalizadores soportados en alúmina para la reacción de WGS, modificando las propiedades electrónicas locales de Pt y creando nuevos sitios de activación de agua, lo que mejora la movilidad de las especies en superficie de tipo OH⁻/H⁺ para reaccionar con el CO quimisorbido en los sitios de platino metálico a través de un mecanismo de reacción, tipo formiato. El grupo de Flytzani-Stephanopoulos [39,73] postuló la presencia de grupos de Pt-O_y-(OH)_x-Na en las paredes de nanotubos de carbono, proponiendo esta especie, como la especie activa en la reacción de WGS en el intervalo de temperaturas 250-300 °C.

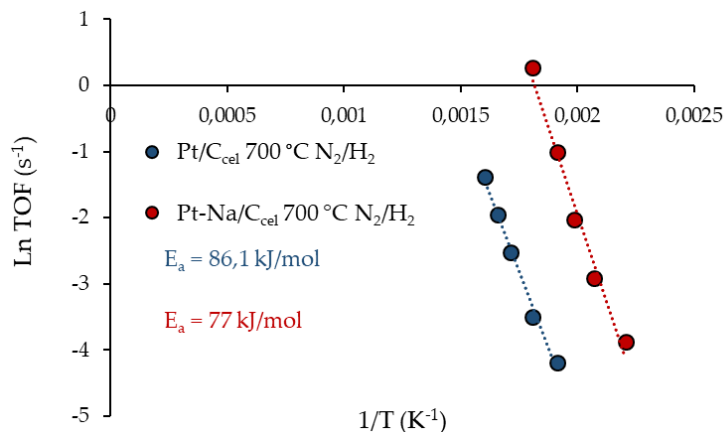


Figura 16. Energía de activación calculada por Arrhenius para los catalizadores en la reacción de WGS.

La energía de activación aparente a la reacción de WGS fue estimada a partir de los gráficos de Arrhenius para el catalizador monometálico y el bimetálico soportado sobre carbón pirolizado a 700 °C, **figura 16**.

Los valores obtenidos están en buena concordancia con los valores experimentales y teóricos reportados para otros catalizadores basados en Pt [36,48,49]. Sin embargo, la literatura también reporta algunas discrepancias respecto al valor de la energía aparente para catalizadores basados en platino en la reacción de WGS.

Zhai y cols. [36] presentaron una disminución de $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en el catalizador promovido por Na con respecto a un catalizador homólogo de Pt/ Al_2O_3 , que tenía una energía de activación de $65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sin embargo, contrario a esas observaciones, Pazmiño y cols. [28] mostraron un aumento de la energía de activación en el catalizador promovido por Na con respecto a los catalizadores sin sodio Pt/ Al_2O_3 y Pt/ TiO_2 . Una tendencia similar fue observada por Zugic y cols. [39] en catalizadores de platino promovidos con Na depositados sobre carbón para la reacción de WGS. Asociaron la causa de esta inhibición de la tasa de WGS a la presencia de hidrógeno en el gas de reacción e interpretaron dicha desviación en términos cinéticos simples como un cambio a una tasa limitada de desorción de H_2 .

En nuestro caso, la energía de activación estimada para el catalizador promovida con Na en la reacción de WGS disminuye en aproximadamente 9 kJ/mol como se muestra en los datos TOF. La presencia de sodio en el

catalizador promueve considerablemente la velocidad específica de la reacción de WGS, **Tabla 11**.

Tabla 11. Energía de activación calculada por Arrhenius para los catalizadores en la reacción de WGS.

<i>Catalizador</i>	<i>Dispersión metálica [TEM %]</i>	<i>Conversión CO 250 °C [%]</i>	<i>TOF 250 °C [s⁻¹]</i>	<i>E_a kJ/mol</i>
<i>Pt/C_{cel} 700 °C N₂/H₂</i>	16,1	0,7	1,52·10 ⁻²	86,1
<i>Pt-Na/C_{cel} 700 °C N₂/H₂</i>	8	8,8	9,39·10 ⁻²	77
<i>Na/C_{cel} 700 °C N₂/H₂</i>	--	0,1	--	--

Los valores próximos de la energía de activación estimadas para ambos catalizadores indican que la modificación en la etapa de quémisorción de los reactivos a la fase activa, en la etapa de reacción de los reactivos en la superficie catalítica o en la desorción de los productos de superficie es leve. Por lo que tan sólo quedarían las dos etapas referidas a los procesos de difusión, el transporte de los reactivos hacia la fase activa y el transporte de los productos de la superficie del sólido. Habitualmente en catálisis, estas etapas son rápidas, aunque hay casos en los que la etapa de difusión es la determinante de la reacción, como, por ejemplo, en la reacción entre los iones hidronio e hidroxilo en agua. De acuerdo con la literatura [28,72] creemos que la presencia de sodio aumenta la adsorción de agua aumentando la actividad intrínseca del sistema, **Figura 17**.

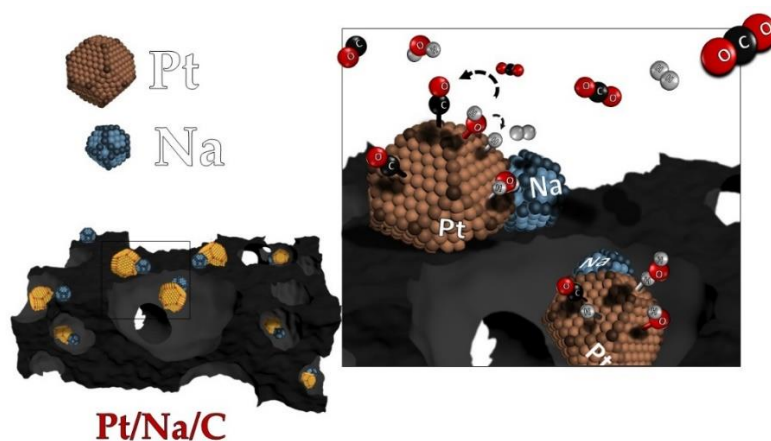


Figura 17. Mecanismo de adsorción de agua propuesto en presencia de sodio, sobre catalizadores platino-carbón.

En base a que las energías de activación aparentes disminuyen para el catalizador promovido con Na, podemos afirmar que la fase activa en reacción es un compuesto de coordinación basado en platino-sodio, como se ha propuesto con anterioridad en la literatura [73].

Así según las evidencias experimentales encontradas, se propone al sodio como agente promotor de la fase activa, favoreciendo la absorción y difusión del agua hacia las partículas de platino, en donde se produce la oxidación de CO, a CO_2 , y la disociación del agua, para la formación de los grupos hidroxilo y el protón H^+ .

3.1.3. Efecto de la concentración de sodio [Na] sobre los catalizadores Pt-Na/C.

En base a los resultados obtenidos de caracterización y actividad catalítica en los estudios anteriores, se seleccionó para el estudio de la influencia del promotor alcalino, el carbón obtenido por pirólisis a 700 °C.

El carácter promotor del metal alcalino, ha sido extensamente reportado en la bibliografía sobre catalizadores basados en óxidos inorgánicos [57-59], sin embargo, y bajo nuestro conocimiento, no existen numerosos trabajos al respecto sobre la influencia de la concentración de metal alcalino, en catalizadores basados en carbón.

Para su estudio, en este trabajo, se preparó una serie de catalizadores Pt/C_{cel}, con distintas cargas metálicas para el promotor alcalino. En este sentido, y atendiendo a los resultados previos encontrados por el grupo de Ribeiro y cols. [39] para catalizadores basados en óxidos metálicos, se prepararon catalizadores al 1, 2,5, 5, 7,5, 8 y 10% de carga en peso.

Las sales carbonatadas de metales alcalinos han sido empleadas históricamente como catalizadores industriales de gasificación de carbón dada su facilidad para carbonatarse o descarbonatarse, tomando carbono del carbón, como se muestra en la **figura 18** y según las siguientes reacciones propuestas en el apartado anterior (ecuación 5-ecuación 6).

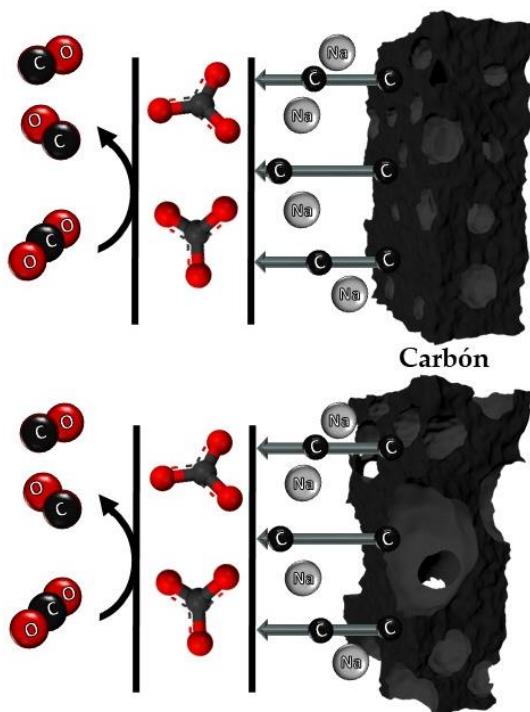
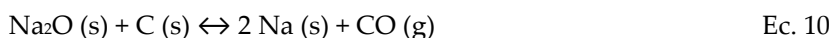


Figura 18. Mecanismo de gasificación con carbonato sódico. Adaptado de [73].

Suzuki y cols. realizaron en 1988 un estudio de ciclos redox con catalizadores dopados con Fe y Na sobre carbón, basados en la gasificación por pulsos de CO₂ [74]. Para los catalizadores dopados con Na asumieron que las dos reacciones siguientes se alternan:



Proponiéndose esta alternancia como la clave del mecanismo de gasificación. Por lo que conseguir un control de esta alternancia, para obtener propiedades texturales adecuadas en el sólido, puede llegar a ser un paso determinante en la generación de estos sistemas catalíticos.

Un aumento en la carga del precursor sódico, debe de estar directamente relacionado con los eventos de gasificación del mismo. Como se mostró con anterioridad, estos procesos de gasificación llevan a la formación de carbones más estables, pero con menor contenido de carbono fijo.

En la **tabla 12**, se presentan los datos de análisis elemental de los catalizadores y del porcentaje de carga real tanto de platino como de sodio, medido por ICP.

Tabla 12. Análisis elemental de los soportes y catalizadores y carga real metálica de los catalizadores.

Catalizadores	Análisis Elemental					%Metal [ICP]	
	%C	%H	%N	%O*	H/C	Pt	Na
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	90,7	1,2	0,4	7,6	0,013	1,4 ±0,03	--
<i>Pt-Na[1]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	86,8	0,8	0,1	12,3	0,010	1,2 ±0,02	1±0,3
<i>Pt-Na[2,5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	82,8	0,6	0,2	16,4	0,007	1,7 ±0,03	2,3±0,3
<i>Pt-Na[5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	80,1	0,8	0,5	18,6	0,009	1,5 ±0,04	6,2±0,5
<i>Pt-Na[7,5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	80,3	0,7	0,2	18,7	0,009	1,7 ±0,02	7,8±1
<i>Pt-Na[8]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	75,2	0,9	0,5	23,4	0,012	1,9±0,02	8,1±0,7
<i>Pt-Na[10]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	71,4	0,8	0,3	27,5	0,011	2 ±0,02	10,5±0,8

*Calculado por diferencia.

Observando los datos obtenidos por análisis elemental, se muestra como un aumento en la concentración de promotor sódico hace que el porcentaje de carbono fijo caiga considerablemente. De los resultados presentados en la **tabla 12** se determinó una pérdida de carbono en las muestras próxima al 20% en peso entre el catalizador libre de promotor alcalino y el catalizador con el porcentaje más elevado de carga, estando esta pérdida tan significativa de carbono, relacionada con las propiedades finales del carbón resultante.

La **figura 19** muestra los diagramas de difracción de todas las muestras de la serie tras reducción en atmósfera reductora diluida (N_2/H_2 , 1:1) a 350 °C.

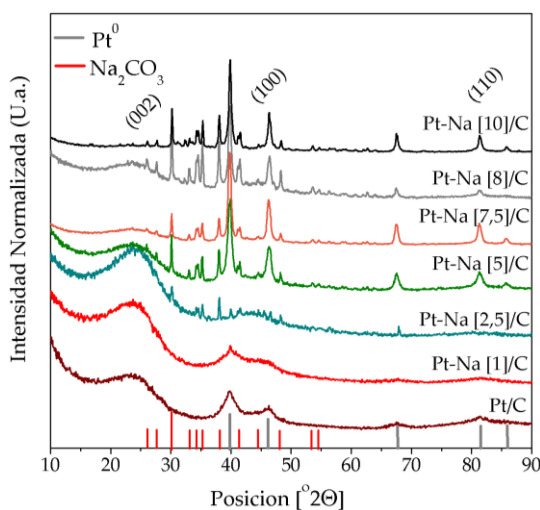


Figura 19. Difractogramas de rayos x para la concentración de sodio en los catalizadores.

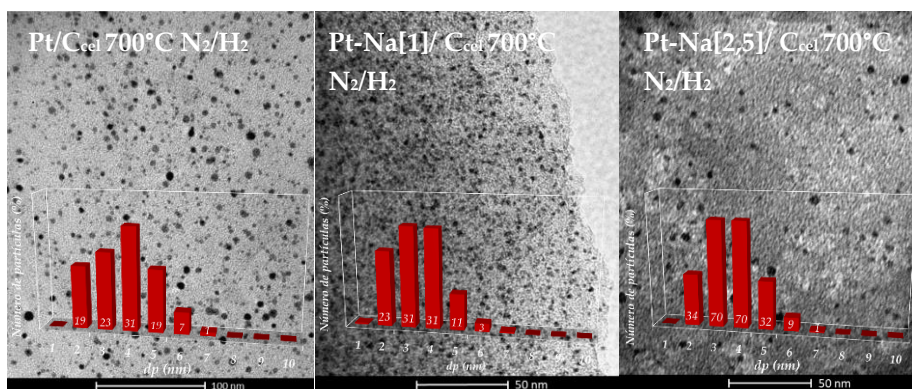
El aumento en la concentración de promotor alcalino, lleva a la desaparición casi completa de la señal {002} de carbón amorfo, situada a $24^\circ 2\theta$. En consecuencia, al realizar el cálculo de los parámetros estructurales del carbón empleado como soporte, encontramos una disminución del parámetro L_c y del parámetro de empaquetamiento R , reflejada en la pérdida de capas de carbono, en el soporte empleado o lo que es lo mismo un mayor grado de gasificación del soporte. Independientemente de la concentración de metal alcalino seleccionada, la naturaleza de la sal alcalina encontrada fue la misma en todos los casos, carbonato sódico, (Monoclínico, ICDD 01-077-2082, C2/m). La intensidad de los picos de difracción del Na_2CO_3 , es directamente proporcional a la concentración del mismo en el catalizador, es decir, para cargas bajas, la intensidad de los picos, queda casi enmascarada con el ruido y luego aumenta con la concentración del compuesto. Cabe destacar que la presencia de cualquier otra especie sódica mediante difracción de rayos x no pudo ser totalmente descartada, debido al solapamiento de sus posibles picos de difracción característicos. De igual manera que ocurre con el soporte, un mayor porcentaje de los eventos de gasificación llevaría a una mayor concentración del promotor alcalino en superficie, que sumado al efecto creciente de la carga alcalina, hace que la carga de promotor alcalino crezca considerablemente en superficie, como muestra la **tabla 12**. Los porcentajes de carga real de sodio y platino fueron calculados por ICP, encontrándose una mayor desviación hacia cargas superiores cuando aumenta la concentración de metal alcalino. Este efecto de gasificación del soporte tiene su repercusión en la fase activa, debido a que, al gasificar el soporte estamos favoreciendo una menor dispersión de la fase activa. En todos los casos, se pudo determinar que el proceso de reducción de la fase activa es satisfactorio, independientemente de la concentración de promotor alcalino, encontrándose tras este proceso tan sólo picos correlacionados con la fase de platino metálico. En el caso del catalizador libre de promotor alcalino, el tamaño de cristalito promedio calculado mediante la ecuación de Scherrer es de 3,8 nm, lo que indica que el método de síntesis empleado es satisfactorio para conseguir una elevada dispersión de la fase activa sobre el soporte carbonoso. Sin embargo, un aumento en la concentración de promotor alcalino, lleva hacia la sinterización de la fase de platino metálico, alcanzándose tamaños promedios máximos de 24 nm, y pasando por un tamaño mínimo para las cargas más bajas (1 y el 2,5% peso), **tabla 13**.

Tabla 13. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX y tamaño de partícula y dispersión de tamaño calculada a partir de microscopía TEM.

<i>Catalizadores</i>	DRX			TEM	
	Platino	Carbón		Platino	
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)
<i>Pt/C C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	3,8	14	1,6	4,5 ± 2	29,2
<i>Pt-Na[1]/C C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	3,4	14	1,9	4,1 ± 2	31,9
<i>Pt-Na[2,5]/C C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	n.d.	13	1,9	4,2 ± 2	31,2
<i>Pt-Na[5]/C C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	11,9	13	1,8	7,2 ± 4	18,9
<i>Pt-Na[7,5]/C C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	17,9	--	--	17,3 ± 12	8,9
<i>Pt-Na[8]/C C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	18	--	--	11,4 ± 8	13
<i>Pt-Na[10]/C C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	23,7	--	--	22,9 ± 14	6,5

* n.d.= No disponible.

Para evaluar el tamaño de partícula de la fase activa en función de la carga del promotor alcalino, se realizó un estudio mediante microscopía TEM y la dispersión de la fase activa, fue calculada a partir de los datos experimentales obtenidos, **figura 20**.



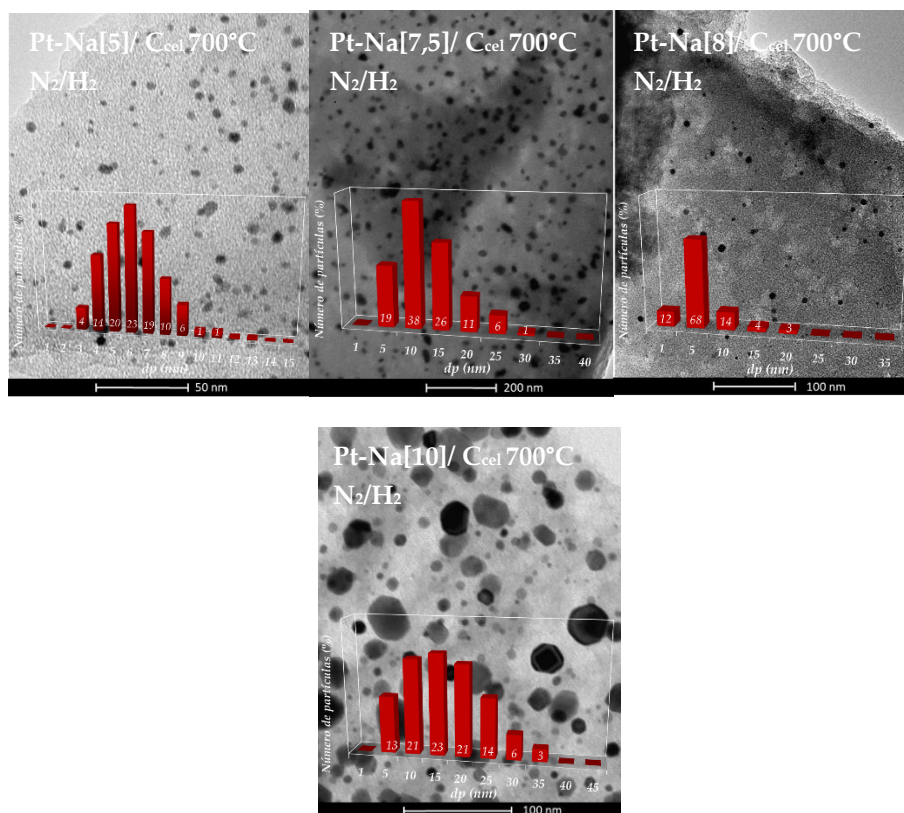


Figura 20. Micrografía TEM y distribuciones de tamaño de partícula para los catalizadores en función de la concentración de sodio.

Un aumento de la concentración del promotor alcalino lleva a la sinterización de la fase activa. Se observa un mínimo en el tamaño del Pt para concentraciones del 1 y del 2,5%. Para concentraciones superiores, el tamaño de platino aumenta con la carga, en buen acuerdo con lo observado por DRX, figura 20.

Este efecto podría estar explicado por la sucesión de dos procesos competitivos. Por un lado, un aumento en los procesos de gasificación inducida por la presencia de material alcalino, provocaría un aumento de la porosidad del material y un desbloqueo de las partículas metálicas que pudieran haber quedado bloqueadas por depósitos de carbón y, por otro lado, una sinterización de las partículas que estuvieran disponibles en superficie, por el movimiento o la pérdida de la superficie de carbón, como muestra la **figura 21**.

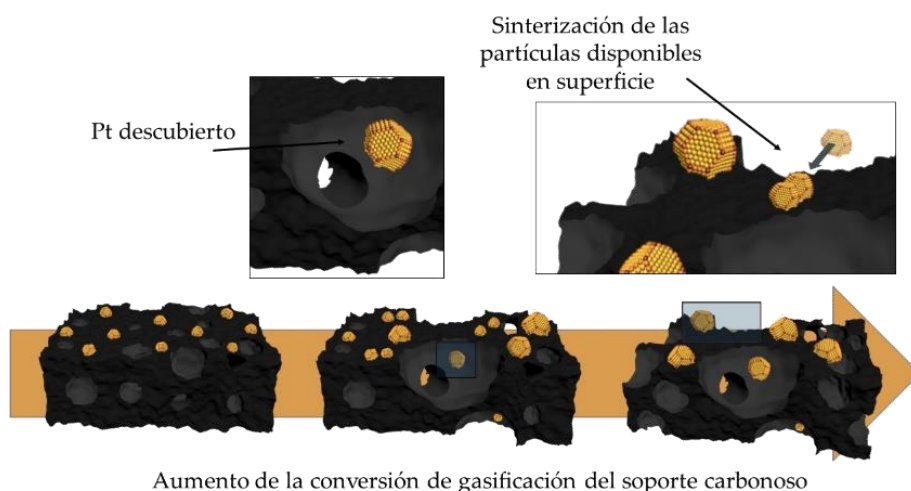


Figura 21. Esquema de la modificación de la superficie carbonosa por gasificación parcial.

Por otro lado, al aumentar la concentración de promotor alcalino, se hace evidente la modificación del soporte carbonoso, aumentando la porosidad del mismo y desbloqueando partículas metálicas que estaban cubiertas de carbón.

Las morfologías de las partículas del catalizador se estudiaron mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), **figura 22**.

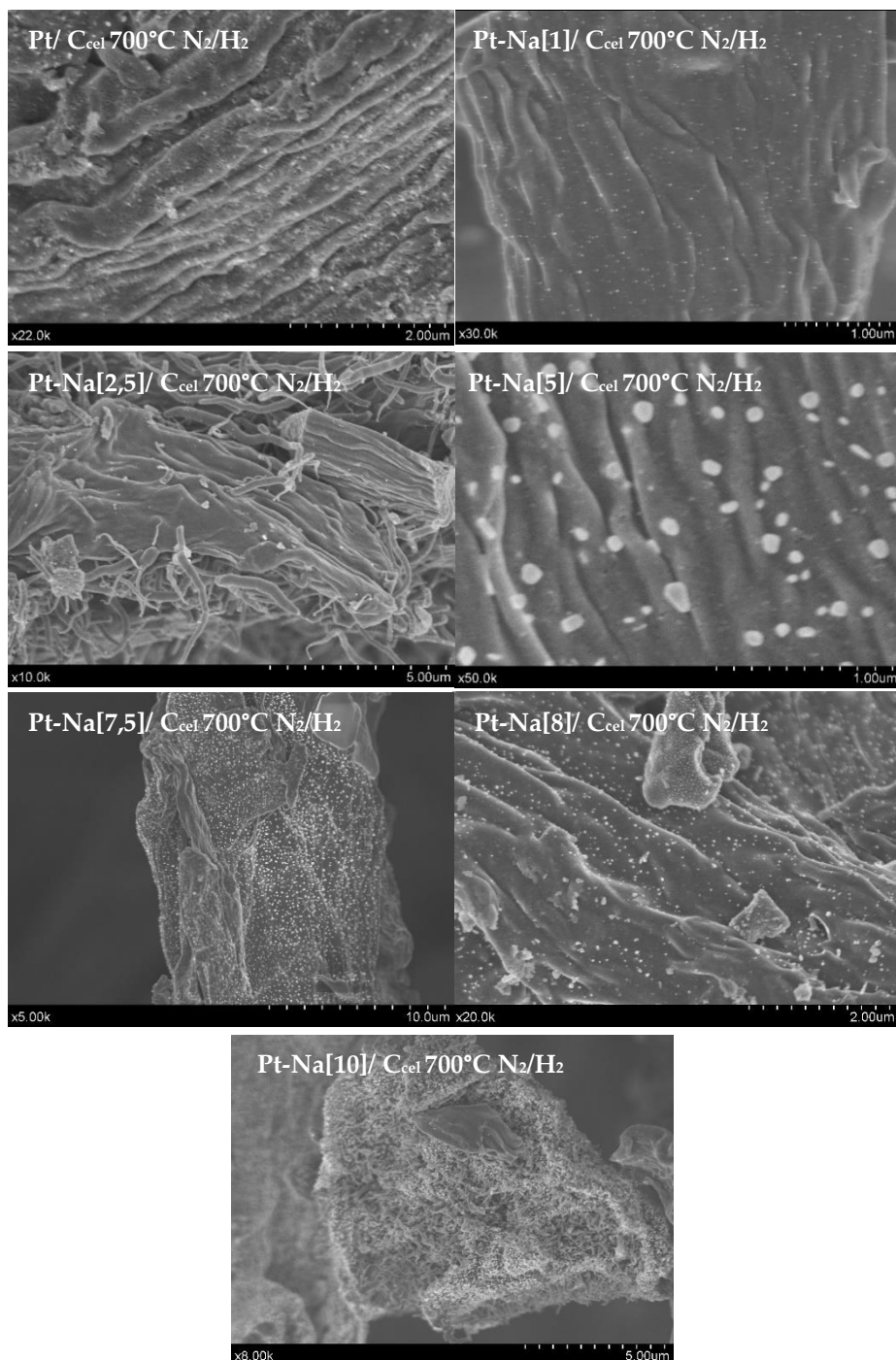


Figura 22. Micrografía SEM para los catalizadores preparados **a.** Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂, **b.** Pt-Na[1]/ C_{cel} 700°C N₂/H₂, **c.** Pt-Na[2,5]/ C_{cel} 700°C N₂/H₂, **d.** Pt-Na[5]/ C_{cel} 700°C N₂/H₂, **e.** Pt-Na[7,5]/ C_{cel} 700°C N₂/H₂, **f.** Pt-Na[8]/ C_{cel} 700°C N₂/H₂ y **g.** Pt-Na[10]/ C_{cel} 700°C N₂/H₂.

Por otra parte, en las micrografías SEM, **figura 22c,d,g**, se puede observar la presencia de diferentes polimorfos de carbonato sódico. Esto puede indicar la presencia de sesquicarbonato sódico, que descompone a baja temperatura formando carbonato sódico, provocando gasificaciones parciales y generando una estructura porosa bien desarrollada [75].

Es posible observar como los catalizadores libres de promotor sódico, o con una concentración baja, presentan tamaños de partícula de metal noble pequeño y bien distribuidos por toda la superficie carbonosa. Mientras que, al aumentar la concentración de metal alcalino, las partículas de metal noble, aumentan su tamaño haciéndose fácilmente visibles mediante microscopía SEM.

Para los catalizadores donde la concentración de metal alcalino es elevada, la proporción de metal alcalino/metal noble disminuye en superficie, debido a que, al aumentar los procesos de gasificación, el tamaño de partícula de platino aumenta considerablemente, y la concentración de metal alcalino aumenta del mismo modo, llegando a cubrir de manera parcial la fase activa en superficie, **figura 22g**.

A consecuencia de esto y en buena concordancia con lo encontrado por DRX y Microscopía TEM, al aumentar la concentración de sodio en las muestras, se produce una sinterización de las partículas de platino y su recubrimiento dado el enriquecimiento superficial, en la composición de sales de sodio con el aumento de los procesos de gasificación y la concentración del metal alcalino en superficie.

A cualquiera de los efectos, procesos de gasificación del soporte carbonoso, llevarían hacia el aumento de la porosidad de los mismos, provocando un aumento en sus propiedades texturales.

Las isotermas de adsorción/desorción y la distribución del diámetro promedio de poro de los catalizadores obtenidas mediante fisisorción de nitrógeno, se muestran en la **figura 23**.

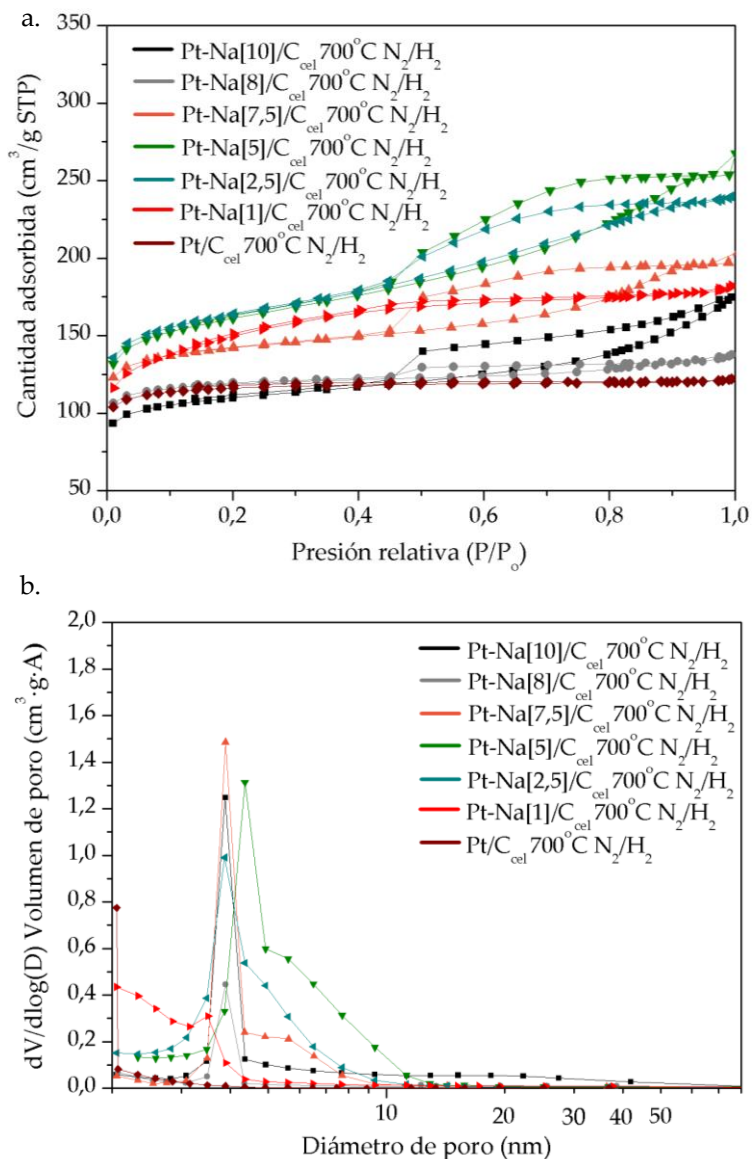


Figura 23. a. Isotermas de absorción-desorción N_2 a 77 K de los catalizadores y **b.** la distribución del diámetro promedio de poro.

El catalizador sin sodio, Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂, muestra una isoterma tipo I, característica de sólidos mayoritariamente microporosos. A medida que aumenta el porcentaje de sodio en las muestras, las isotermas se modifican hacia isotermas tipo IV, características de sólidos mesoporosos. Esta modificación se hace mucho más evidente a cargas de metal alcalino inferiores al 5% en peso. Para cargas superiores, del 7,5 y del 8% la distribución de

tamaños de poros, cae notablemente, probablemente debido al bloqueo de la porosidad generada mediante capas de carbonato sódico, **figura 23b**.

La concentración de sodio en los sólidos, provoca un aumento de la superficie específica a bajas cargas de material alcalino. A cargas superiores al 5% en peso, la superficie específica disminuye progresivamente con el aumento de la carga metálica, **tabla 14**, aunque se mantiene siempre por encima del valor del sólido sin Na.

Tabla 14. Propiedades texturales de los catalizadores para la concentración de sodio.

<i>Catalizadores</i>	<i>S_{BET}</i> (m ² /g)	<i>S_{Externa}</i> (m ² /g)	<i>Microp.</i> (%)	<i>V_{BHJ}</i> <i>poro</i> (cm ³ /g)	<i>Diámetro</i> <i>poro</i> (nm)
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	361	66	81,5	0,023	1,95
<i>Pt-Na[1]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	516	252	51,2	0,123	2,145
<i>Pt-Na[2,5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	556	185	66,7	0,21	2,639
<i>Pt-Na[5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	549	196	64,3	0,246	2,859
<i>Pt-Na[7,5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	479	110	77	0,146	2,542
<i>Pt-Na[8]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	399	60,5	84,8	0,049	2,089
<i>Pt-Na[10]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	372	102	72,6	0,152	2,79

En base de la discusión basada en los eventos de gasificación encontrados en estos catalizadores, cabría esperar, un aumento lineal de la superficie específica con la concentración de metal alcalino en los catalizadores. Por el contrario, esto no sucede, **tabla 13**, encontrándose un máximo a valores de carga del 2,5% en peso. Esto es debido a la existencia de dos fenómenos contrapuestos: De una parte, al aumentar la concentración de metal alcalino, aumenta la gasificación del soporte, provocando un aumento de la superficie específica; de otra, a mayor contenido en sodio, la superficie del soporte se va cubriendo por carbonato sódico, que puede acabar bloqueando parcialmente la porosidad generada. Por lo que, contenidos elevados de Na₂CO₃, pueden resultar en obstáculos para la porosidad generada, y más específicamente para la microporosidad desarrollada, disminuyendo el porcentaje de microporosidad en las muestras y aumentando el volumen y el diámetro de poro. Este hecho podría poner de manifiesto, el mínimo encontrado para el tamaño de partícula de Pt sobre estos catalizadores mediante DRX y TEM, **tabla 13**.

Para conseguir una mejor caracterización de la superficie catalítica, y de esta manera, poder comprender el efecto de la concentración de sodio en la superficie catalítica, se realizó un estudio por XPS de las muestras más significativas y los resultados obtenidos se muestran en la **figura 24**.

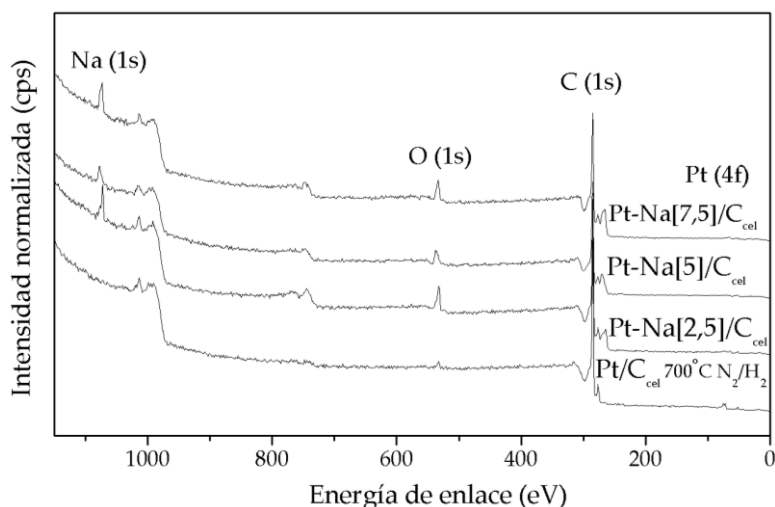


Figura 24. Espectro general XPS, para la concentración de sodio.

La composición atómica superficial de los catalizadores fue realizada mediante análisis cuantitativo del espectro general de cada una de las muestras, y los resultados obtenidos se encuentran tabulados en la **tabla 15**.

Tabla 15. Composición atómica superficial: Influencia concentración sodio.

<i>Catalizadores</i>	C %At.	O %At.	Na % At.	Pt %At.	O/C	Na/Pt At. XPS	Na/Pt At. ICP
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	89,54	5,43	0	5,03	0,061	--	
<i>Pt-Na[2,5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	71,92	11,74	14,41	1,93	0,163	7,5	11,8
<i>Pt-Na[5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	64,55	17,30	16,93	1,22	0,094	13,9	35,5
<i>Pt-Na[7,5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	56,96	19,47	21,73	1,84	0,342	11,8	39,1

La composición atómica superficial de los catalizadores determinada por XPS es bastante próxima a la composición atómica másica obtenida mediante ICP para el catalizador de menor carga alcalina (2,5%). Sin embargo, esta relación aumenta alejándose de la relación atómica obtenida por ICP, cuando la carga de Na₂CO₃ aumenta, **tabla 12**. Esto sugiere que al aumentar por encima del valor optimizado la carga alcalina, el Pt superficial comienza a bloquearse por

depósitos de Na_2CO_3 enriqueciendo la superficie en Na y empobreciéndola en Pt. Resultados parecidos fueron encontrados con anterioridad por el grupo de la profesora María Flytzani-Stephanopoulos sobre catalizadores Pt-Na/ Al_2O_3 [36]. Esto podría indicar un recubrimiento parcial de las partículas de platino, con varias capas de metal alcalino dispersado sobre la superficie de los catalizadores, o bien a la presencia de partículas de mayor tamaño en estas muestras que hacen que la dispersión metálica baje considerablemente.

Para una evaluación más profunda, se analizaron los espectros XPS para los niveles de $C(1s)$, $O(1s)$, $Pt(4f)$ y $Na(1s)$, que se muestran en la **figura 25**.

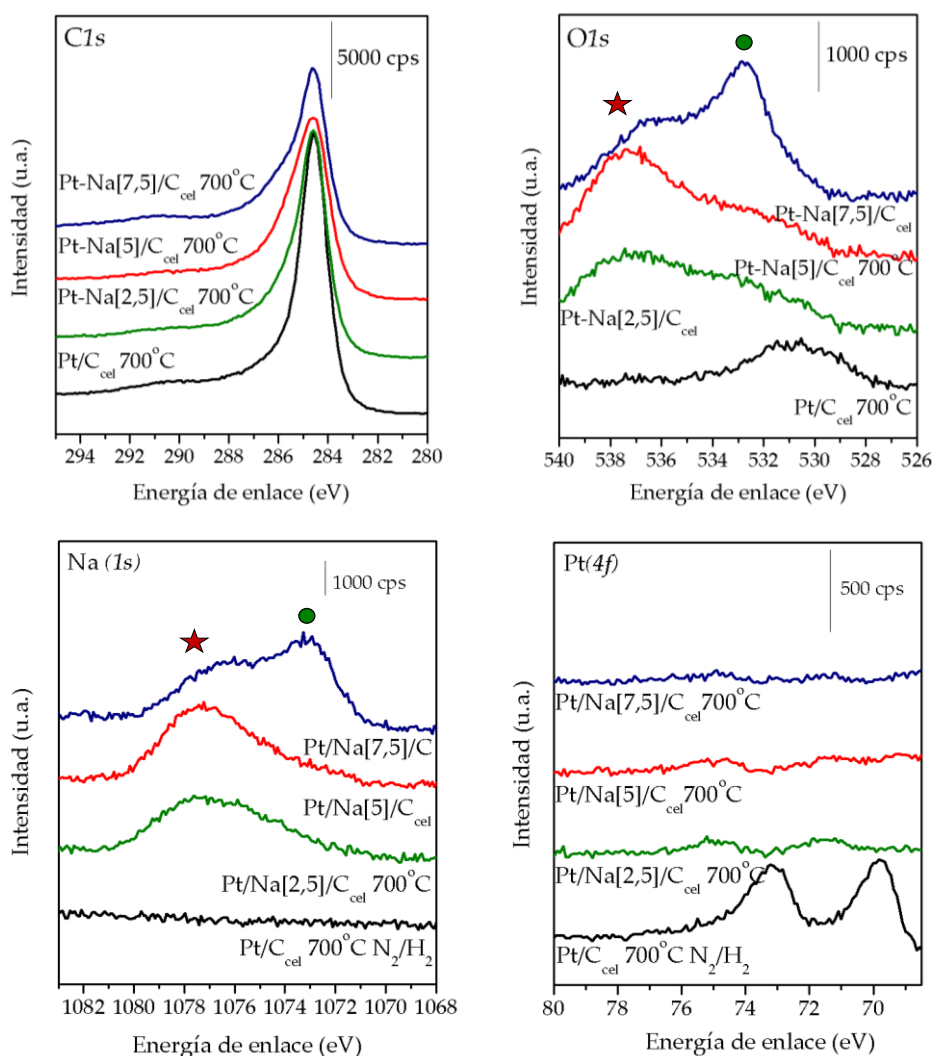


Figura 25. Espectro XPS a. $C(1s)$ b. $O(1s)$ c. $Na(1s)$ y d. $Pt(4f)$ para la influencia de la concentración de sodio.

Para el espectro nivel de O1s del catalizador monometálico Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂, son visibles tres picos asociados a los grupos carboxilo, C=O (530-531,5 eV), fenoles y éter, C-OH, C-O-C (532,5-533,1 eV) y grupos oxigenados de H₂O/O₂ fisisorbido sobre el carbón (534,5-535,8 eV) [60]. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de sodio en las muestras, aparecen nuevas contribuciones que se hacen más significativas con el aumento de la concentración de sodio. De la misma manera, un aumento en la concentración de sodio provoca un aumento en la contribución asignada a los grupos carbonatos, 531,5 eV (●) [61], además de aumentar de igual manera a la señal asociada al agua fisisorbida sobre la superficie del catalizador, 534,5 eV [60]. Por otra parte, con el aumento de la concentración de sodio aparece una nueva contribución a 537,2 eV (★), asignado a la presencia de O₂ fisisorbido sobre la superficie del carbón [62], que se hace máxima a valores del 5% en peso de carga sódica. Este hecho podría explicar un posible aumento de la movilidad de grupos oxigenados a través de la matriz carbonosa del catalizador para este valor de carga de sodio, pudiendo estas especies estar implicadas en el ciclo catalítico [63].

Las muestras promovidas con sodio, exhiben dos señales de diferente intensidad en el nivel Na (1s). Una primera contribución situada a 1072,5 eV, asignada a especies de carbonato sódico, [64] que aumenta proporcionalmente con la carga del promotor alcalino, y una segunda contribución situada a mayores valores de energía de enlace ($\approx 1076,7$ eV), asociada a la misma especie desconocida de Na ya descrita en el apartado anterior (apartado 3.1.2.). Esta segunda contribución muestra un máximo para cargas del 5% en peso de sodio. Aunque su origen no queda totalmente claro, como se comentó anteriormente, esta especie sódica situada a elevadas energías de enlace ha sido previamente reportada en la literatura [39,73] y asignada a la posible formación de complejos basados en Pt-O_y-(OH)_x-Na soportados sobre las paredes de nanotubos de carbono.

3.1.3.1. Actividad Catalítica.

La actividad catalítica en términos de conversión de CO de los catalizadores en función de la carga del promotor metálico, se presenta en la **figura 26**.

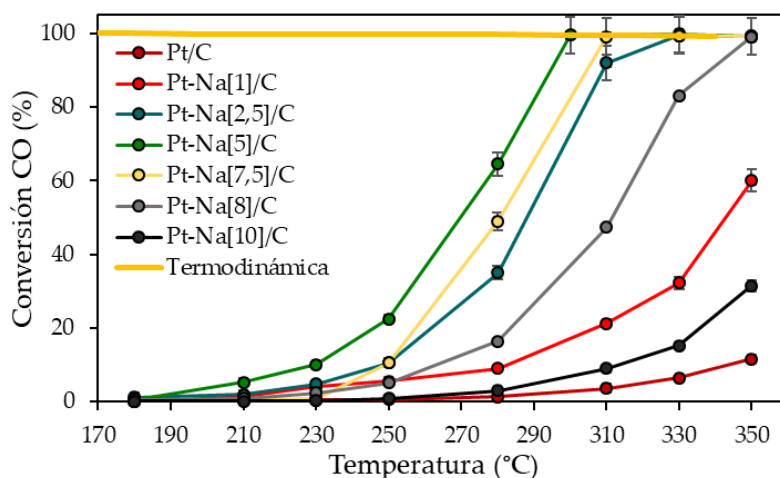


Figura 26. Conversión de CO en función de la concentración de sodio.

Como muestra la **figura 26**, el aumento de la concentración de sodio, lleva a la mejora de la actividad catalítica. Catalizadores con carga de promotor alcalino entre el 2,5 y el 8 % en peso alcanzan el equilibrio termodinámico dentro del intervalo de temperaturas medido. Dado que todos los catalizadores presentan cargas metálicas y tamaños de Pt diferentes, es necesario normalizar estos valores de conversión de CO para poder realizar una comparación más exhaustiva. De esta manera, se calculó el valor de la frecuencia de recambio (TOF) para todos los catalizadores.

Al normalizar la producción molar de CO frente a los moles de platino superficiales, calculados como la carga total de platino calculada por ICP multiplicada por la dispersión calculado por TEM, encontramos un ajuste tipo volcano, en donde la frecuencia de recarga aumenta progresivamente con la concentración de promotor alcalino, hasta alcanzar un máximo de $0,12 \text{ s}^{-1}$ correspondiente a una carga de promotor alcalino del 5% en peso, **figura 27**.

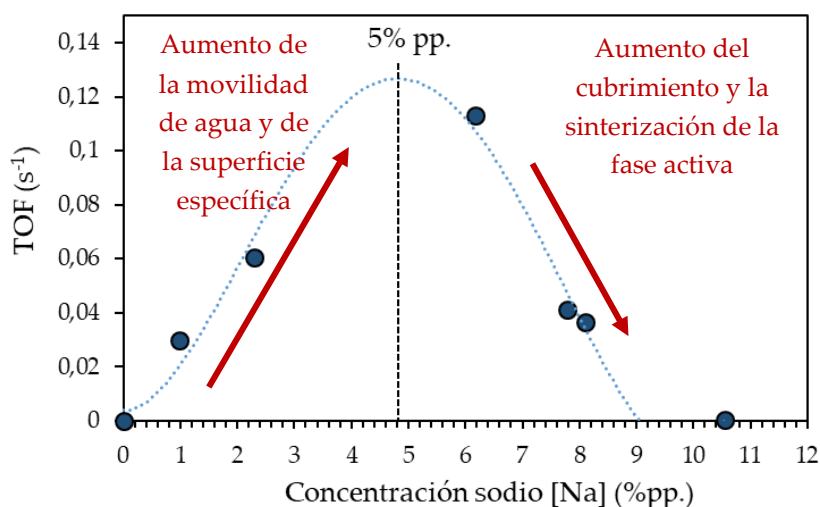


Figura 27. TOF para la reacción de WGS a 250 °C, en función de la concentración de sodio.

Para mayores cargas de sodio, se encontraron valores de frecuencia de recarga menores, alcanzando valores parecidos a los del catalizador sin promotor alcalino cuando la carga del promotor sódico era del 10%.

Este ajuste nos permite determinar que máxima conversión de CO por mol de fase activa expuesta se obtiene para una relación en peso metal alcalino/metal noble de 5:2. Esta relación másica supone una relación molar Na/Pt de 22, próxima al valor óptimo de 30, propuesto por Pazmiño y cols. [28] para catalizadores basados en platino soportados sobre alúmina. Este máximo en la curva de conversión versus contenido en Na del catalizador puede deberse al solapamiento de dos procesos contrarios en la actividad catalítica. Por una parte, un aumento en la concentración de promotor alcalino lleva hacia un aumento en la movilidad superficial del agua, y por consiguiente un aumento en la actividad catalítica. Por otra parte, el mismo aumento en la concentración de promotor alcalino, lleva al cubrimiento parcial de la fase activa por sodio, como se mostró por XPS y al aumento de la sinterización de la fase activa por gasificación del soporte carbonoso, lo que llevaría a una caída de la actividad catalítica. El resultado de los procesos contrarios, resulta en el máximo observado en la **figura 27**.

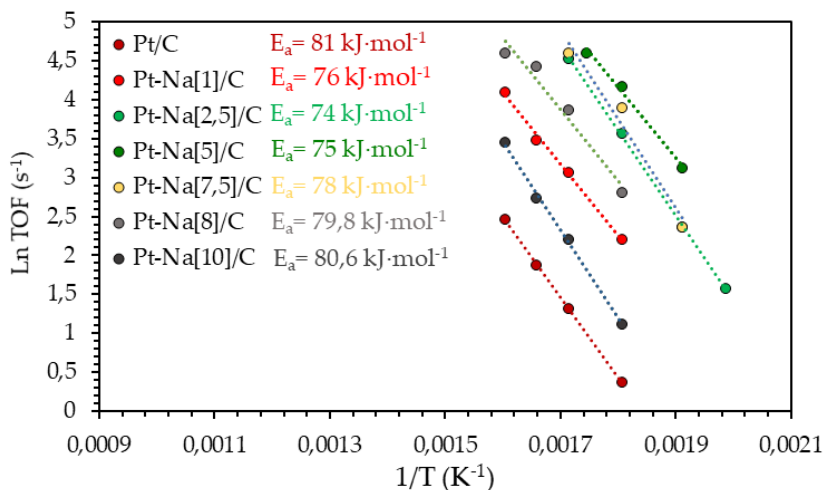


Figura 28. Energía de activación calculada por Arrhenius para los catalizadores en la reacción de WGS.

Se estimó la energía de activación aparente para todos los catalizadores aplicando la ecuación de Arrhenius sobre los resultados obtenidos, **figura 28**. Los valores de energía de activación están en buena concordancia con los valores experimentales y teóricos reportados con anterioridad para los catalizadores basados en Pt (≈ 80 kJ/mol), **tabla 16**.

Tabla 16. Energía de activación calculada por Arrhenius para los catalizadores en la reacción de WGS.

<i>Catalizadores</i>	Dispersión metálica [TEM %]	Conversión CO 250 °C [%]	TOF 250 °C [s ⁻¹]	E _a kJ/mol
Pt/C _{cel} 700°C N ₂ /H ₂	29,2	0,7	$1,52 \cdot 10^{-2}$	81
Pt-Na[1]/C _{cel} 700°C N ₂ /H ₂	31,9	5,6	$9,39 \cdot 10^{-2}$	76
Pt-Na[2,5]/C _{cel} 700°C N ₂ /H ₂	31,2	10,6	$9,60 \cdot 10^{-2}$	74
Pt-Na[5]/C _{cel} 700°C N ₂ /H ₂	18,9	22,5	$3,65 \cdot 10^{-1}$	75
Pt-Na[7,5]/C _{cel} 700°C N ₂ /H ₂	8,9	10,6	$4,61 \cdot 10^{-1}$	78
Pt-Na[8]/C _{cel} 700°C N ₂ /H ₂	13	5,1	$1,35 \cdot 10^{-1}$	79,8
Pt-Na[10]/C _{cel} 700°C N ₂ /H ₂	6,5	0,86	$7,6 \cdot 10^{-3}$	80,6

En base a los resultados de actividad catalítica obtenidos, se eligió el catalizador Pt-Na[5]/C_{cel} 700°C N₂/H₂, para ser evaluado ante test catalíticos de exigencia

superior, con el fin de estudiar cuál era su resistencia ante diferentes ciclos de reacción.

De esta manera, se sometió al catalizador a tres ciclos completos y consecutivos de reacción, **figura 29**, en las condiciones de mezcla modelo (ver anexo I). Para ello, se realizó un primer ciclo de reacción entre 180 y 350°C. Una vez finalizado el primer ciclo de reacción, se enfrió el reactor manteniendo la atmósfera de reacción hasta 180°C, y se midió el segundo ciclo de reacción consecutivo entre 180 y 350°C. Finalizado este segundo ciclo, se enfrió el reactor a 180°C y se volvió a medir el tercer y último ciclo de reacción.

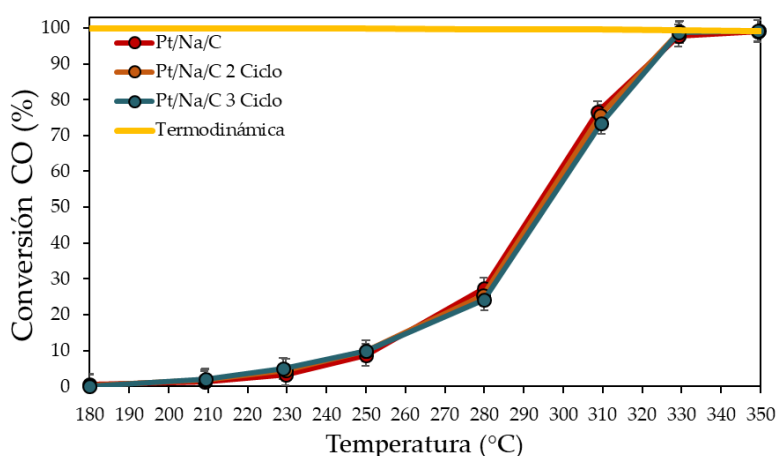


Figura 29. Test de ciclos para el catalizador Pt-Na/C_{cel} 700 °C N_2/H_2 .

El catalizador mostró una gran robustez repitiendo el primer ciclo de reacción, durante el segundo y el tercer ciclo de reacción, con los correspondientes ciclos de enfriados intermedios, sin mostrar signos aparentes de desactivación.

Aunque el catalizador más prometedor de la serie mostrara una gran resistencia al test de ciclos consecutivos, no significa que cumpla todos los requisitos que un catalizador comercial debe de cumplir. Otro de los aspectos importantes para un catalizador comercial, es la estabilidad del catalizador en el medio de reacción, dado que catalizadores muy activos y selectivos con una baja estabilidad no podrían implementarse en un ciclo industrial debido a que sería necesario su reemplazo a corto tiempo, con todo el gasto que ello constituye.

Para evaluar la estabilidad del catalizador en el medio de reacción, se realizó un test de estabilidad a 100 horas de reacción, y los resultados obtenidos se muestran en la **figura 30**.

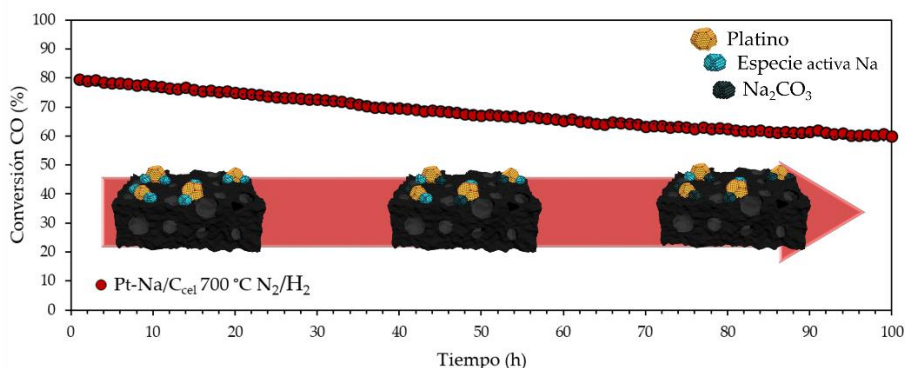


Figura 30. Test de estabilidad del catalizador Pt-Na/C_{cel} 700 °C N_2/H_2 .

El test de estabilidad se realizó a una temperatura de 310 °C donde la actividad catalítica era del 80%. Como se muestra en la **figura 31**, tras cien horas de reacción la actividad catalítica es del 59,5% produciéndose una desactivación del 20,5%. Esta desactivación tras 100 horas, puede estar provocada por varios procesos, como por ejemplo el sinterizado de la fase activa o el lixiviado de la misma o del promotor alcalino. Con objeto de dilucidar el efecto de la desactivación, se analizaron los catalizadores post-reacción, mediante microscopía de transmisión electrónica e ICP.

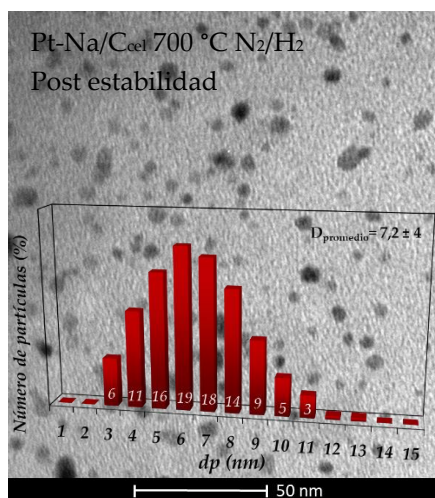


Figura 31. Micrografía representativa de la muestra Pt-Na/C_{cel} 700 °C N_2/H_2 Post estabilidad.

Tras evaluar las micrografías, no se encontraron signos aparentes de sinterizado de la fase activa tras reacción, mostrando el catalizador reaccionado valores similares de dispersión de la fase activa.

Por otro lado, y tras evaluar los contenidos de carga metálica post-reacción analizados mediante ICP, se encontró una pérdida de sodio próxima al 1% en peso, valor que se encuentra dentro del error de la medida, sin encontrar tampoco pérdida aparente en la carga de platino.

Dado que el agua usada como reactivo, se encuentra en fase gas al entrar en contacto con el catalizador en el reactor, un proceso de lixiviado del promotor alcalino es descartable. Sin embargo, esta desactivación puede ser explicada mediante dos procesos distintos, por un lado, existe la posibilidad de que la especie de sodio propuesta como la activa en reacción, se modifique con el tiempo evolucionando hacia una especie inactiva en reacción como el carbonato sódico.

Produciendo de esta manera una desactivación, por modificación de la especie activa del catalizador. O bien pudiera ser que los intermedios de reacción estuvieran formando depósitos de carbón amorfo sobre la superficie catalítica, que desactivaran la fase activa, provocando su envenenamiento. De esta manera la desactivación del catalizador sería por cubrimiento de la fase activa, por depósitos de carbón. Cualesquiera de las dos posibilidades no podrían ser descartadas a priori.

Por último, se testó el catalizador en condiciones industriales de reacción (ver anexo I) que simulan la salida de un reactor de reformado, las cuales son bastante más agresivas para catalizadores basados en carbón debido a la presencia de CO_2 e H_2 en la mezcla de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la **figura 32**.

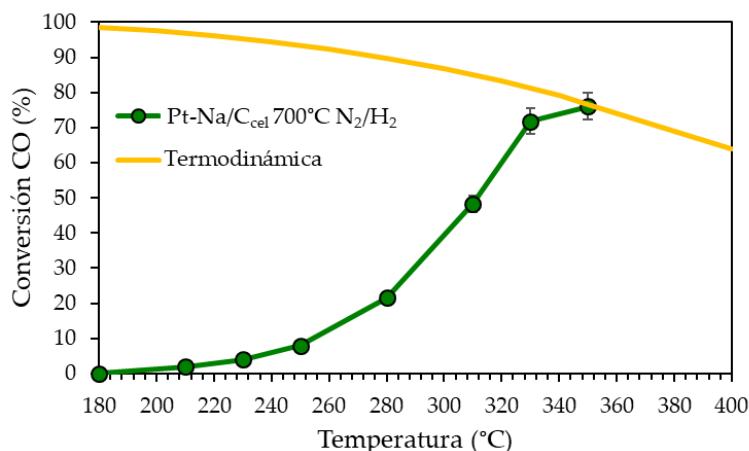


Figura 32. Test catalítico en condiciones industriales para el catalizador Pt-Na/C_{cel} 700 °C N₂/H₂.

El equilibrio termodinámico para estas condiciones de reacción es mucho más dependiente de la temperatura, por lo que la necesidad de conseguir catalizadores que presenten una alta conversión a bajas temperaturas, donde el equilibrio termodinámico es menos exigente, aumenta. El catalizador alcanza el equilibrio termodinámico a la máxima temperatura probada (350 °C).

En resumen y basados en las evidencias experimentales, se consiguió sintetizar un catalizador con una carga del 2% en peso para el platino, y el 5% en peso para el promotor alcalino soportados sobre carbón obtenido de la pirólisis de celulosa microcristalina, activo, selectivo, robusto y estable para su empleo como catalizador de temperatura media en la reacción de Water Gas Shift.

3.2. Obtención de catalizadores en una sola etapa (One pot).

Este tipo de síntesis supone un reto general dentro del campo de la generación de catalizadores. Si bien constituye un ahorro considerable tanto energético como económico, su control y reproducibilidad final sigue siendo un problema para su instauración como ruta sintética eficiente de catalizadores.

Aunque esta síntesis presenta diversas ventajas, a día de hoy siguen existiendo serios inconvenientes que hacen necesaria la búsqueda de una solución. Dado que, en este proceso la descomposición de la biomasa y del precursor metálico y la reducción total del precursor metálico, se realiza en un mismo procedimiento termoquímico a elevada temperatura, problemas como la gasificación parcial del soporte carbonoso por la presencia del metal, o el cubrimiento de la fase activa mediante depósitos de carbón, hacen que la carga metálica y su disponibilidad superficial se hagan difícil de controlar, como muestra la **figura 33**, para la tomografía TEM de un catalizador Pt/C realizado en una etapa.

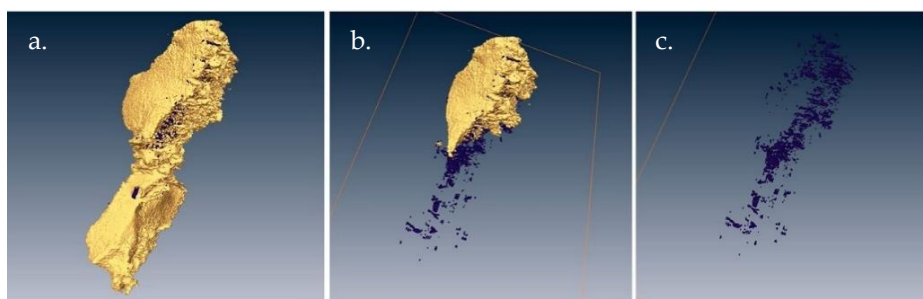


Figura 33. Tomografía TEM catalizador Pt/C en una etapa, **a.** partícula completa, **b.** partícula escindida y **c.** disposición de la fase activa.

En esta figura se aprecia como la superficie externa de la partícula, representada de color amarillo, está empobrecida de fase activa (platino) representada de color azul oscuro, **figura 33a**. A medida que retiramos el material carbonoso, encontramos que la mayoría de la fase activa, se encuentra ocluida dentro la partícula de carbón, **figura 33b** y **c**, no siendo accesible al reactivo. A día de hoy, conseguir la total disponibilidad de la fase activa en superficie, sigue siendo un reto. A lo largo de este apartado, se proporcionarán algunas claves encontradas, para conseguir una mayor disponibilidad de la fase activa en superficie, mediante la síntesis en una etapa.

Para dar una respuesta robusta, hay que entender este procedimiento sintético como un proceso termoquímico, asistido por la presencia de compuestos metálicos, que pueden alterar dicho proceso. En este sentido, y en base a los resultados encontrados para la pirólisis lenta en el primero de los capítulos de este manuscrito, modificar parámetros del proceso, como la rampa de calentamiento, la temperatura o la atmósfera de reacción, pueden ayudar a entender que le ocurre a la fase activa durante este tipo de síntesis.

En primer lugar, la temperatura de pirólisis es el parámetro más crítico sobre las propiedades texturales de los carbones pirolíticos vegetales, seguido de la rampa de calentamiento y de la atmósfera de reacción. Por tanto, se estudiaron la influencia de estos parámetros en las propiedades texturales de los carbones, sobre la ruta de síntesis en una etapa.

3.2.1. Influencia de la rampa de calentamiento.

Como ya se mostró en el capítulo I en el proceso de pirólisis, aunque la velocidad de calentamiento no tiene una influencia notable en las propiedades texturales de los carbones obtenidos, sí que puede ser un parámetro importante a la hora de controlar el tamaño de partícula de la fase activa y su dispersión superficial para los catalizadores en una etapa. A fin de evaluar esta influencia, se sintetizaron dos catalizadores Pt/C sin metal alcalino a distintas rampas de calentamiento, 5 y 10 °C/min. Ambos catalizadores se obtuvieron por pirólisis lenta a 700 °C en CO_2 , durante dos horas.

El uso de una menor rampa de calentamiento implica una mayor prolongación del proceso térmico y, en consecuencia, un mayor tiempo de permanencia de las partículas de fase activa a altas temperaturas. Esto puede ocasionar un agravamiento de los problemas de gasificación parcial del carbón y de los problemas de sinterizado de la fase activa, por movilidad superficial de las partículas. Para evaluar estos efectos, se realizaron estudios de difracción de rayos X, de microscopía TEM, y de fisisorción de N_2 .

En la **figura 34**, se presenta el espectro de difracción de ambos catalizadores a distintas rampas de calentamiento.

En primer lugar, cabe destacar que el proceso de reducción de la fase activa, es completo en ambos catalizadores, encontrándose tras este proceso tan sólo picos de difracción correlacionados con la fase de platino metálico, (Cúbico,

ICDD 00-004-0802, Fm-3m). Aunque los picos de difracción más intensos de la fase metálica, planos {111}, casi quedan enmascarados por el solapamiento del pico (100) del carbón en torno a $40^\circ 2\theta$, se puede realizar un estudio del tamaño promedio de cristalito mediante la ecuación de Scherrer (ver anexo I).

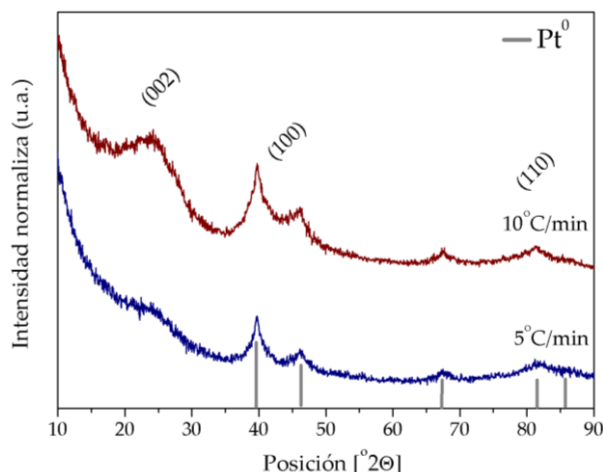


Figura 34. Diagrama de difracción para la rampa de calentamiento de un catalizador Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂ One pot **a.** 5°C/min, **b.** 10°C/min.

Como muestra la **tabla 16**, se encontraron tamaños de partícula superiores para rampas de calentamiento bajas, probablemente ocasionadas por la prolongación del tratamiento térmico a elevada temperatura, que facilita la mayor importancia de los procesos de gasificación en presencia de metales nobles. Estos eventos de gasificación deberían modificar los parámetros estructurales del carbón resultante. Así se observó que el empleo de una rampa de calentamiento más baja, llevaba a la pérdida de intensidad de la señal {002} de carbón amorfo, con un aumento en el parámetro L_c, y una disminución en el número de capas de carbono (de 1,6 a 1,3). A mayor gasificación del soporte, las partículas se mueven por la superficie del mismo, favoreciendo el sinterizado de las mismas, y en consecuencia obteniendo un mayor tamaño promedio.

Tabla 16. Parámetros estructurales del carbón calculados a partir de DRX y tamaño de partícula por TEM, para el catalizador Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂ One pot en función de la rampa de calentamiento.

Catalizadores	DRX			TEM	
	Platino	Carbón		Platino	
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)
5 °C/min	6,7	23	1,3	8,5 ± 5	16,5
10 °C/min	4,6	15	1,6	4,4 ± 2	29,8

En la **figura 35**, se muestran las micrografías TEM representativas de ambos catalizadores. Se observa que una rampa de calentamiento menor, lleva a un sinterizado de las partículas metálicas, generando partículas de mayor tamaño, probablemente ayudado por el mayor tiempo del proceso a elevada temperatura. Rampas de calentamiento mayores, reducen el tiempo de síntesis a temperaturas elevadas, minimizando el proceso de sinterizado de las partículas metálicas sobre el soporte de carbón.

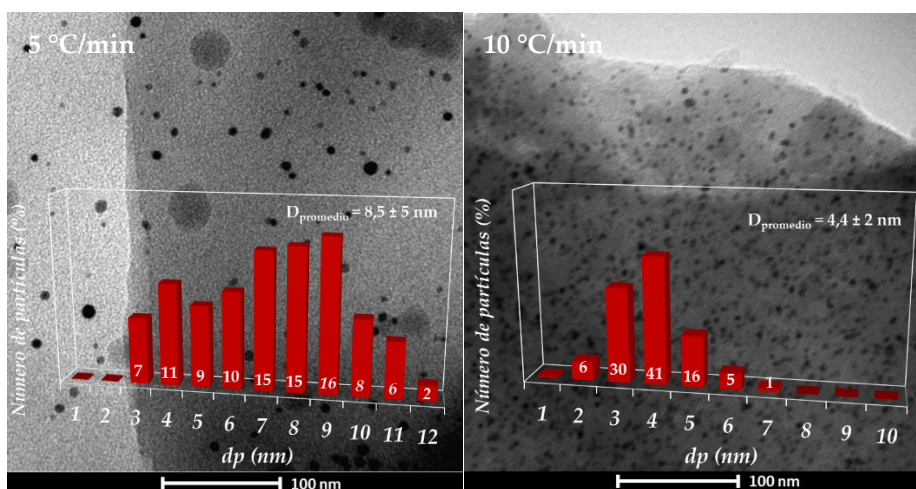


Figura 35. Micrografía TEM para el efecto de la rampa de calentamiento para el catalizador Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂ One pot **a.** 5°C/min y **b.** 10°C/min.

El catalizador sintetizado a 5 °C/min presenta una distribución bimodal de tamaños de partículas, con dos máximos, uno centrado en 4 nm y otro centrado en 9 nm, lo que indica que las partículas reducidas de platino estarían sinterizando. Este hecho no se encuentra en el catalizador preparado con una

rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, el cual muestra una distribución de tamaños monomodal, con un máximo centrado a 4 nm , que coincide con el primer máximo del catalizador preparado a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

De esta manera se obtuvieron tamaños promedios calculados mediante microscopía TEM de $8,5\text{ nm}$ para la muestra obtenida a $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con una dispersión calculada de la fase activa del $16,5\%$ y de $4,4\text{ nm}$ para la muestra obtenida a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con una dispersión de la fase activa del $29,8\%$. Un aumento en los eventos de gasificación parcial, provocarían un aumento directo en las propiedades texturales de los carbones usados como soporte catalítico. En este sentido, se evaluaron las propiedades texturales de ambos catalizadores, y los resultados encontrados se presentan en la **tabla 17**.

Como muestra la **figura 36**, ambos sólidos presentan isothermas tipo I característica de sólidos mayoritariamente microporosos.

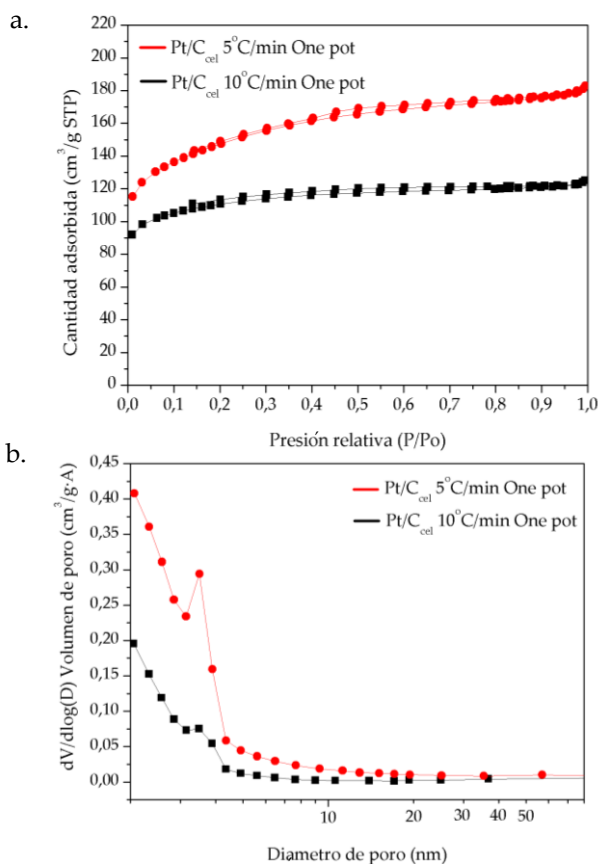


Figura 36. a. Isothermas de absorción-desorción N_2 a 77 K y b. la distribución de tamaños promedios de poro del catalizador Pt/C_{cel} $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ N_2/H_2 One pot.

El catalizador obtenido con una rampa de calentamiento menor, presenta mayores valores de superficie específica, lo que está de acuerdo con los mayores valores de pérdida de carbón durante el proceso de síntesis, dado que presentan un rendimiento a carbón del (14,3%) frente al (15,1%) del catalizador a 10°C/min. Ambos sólidos presentan tamaños de poro dentro de la escala microporosa, con distribuciones de poro centradas a 2 nm. El porcentaje de microporosidad de los sólidos, muestra una correlación directa con la rampa de calentamiento, es decir, al aumentar la rampa aumenta el porcentaje de microporosidad de las muestras.

Tabla 17. Propiedades texturales del catalizador Pt/C_{cel} 700 °C N₂/H₂ One pot en función de la rampa de calentamiento.

<i>Catalizadores</i>	S_{BET} (m ² /g)	S_{Externa} (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
5°C/min	508	242	52	0,123	2,2
10°C/min	404	93	77	0,027	1,9

Por tanto, todo parece indicar que una disminución de la rampa de calentamiento, aumenta los eventos de gasificación, dada la prolongación del tratamiento, generando sólidos con propiedades texturales más desarrolladas y mayores tamaños de partícula de fase activa.

De la misma manera, y debido a posibles gasificaciones parciales facilitadas por la presencia del metal, el catalizador sintetizado con una rampa menor de calentamiento presentó un mayor porcentaje de carga metálica, del 4,3% en peso, mientras que el catalizador sintetizado con una rampa de calentamiento mayor, al tener menos pérdida de carbón por gasificación presenta una carga metálica calculada por ICP, más cercana a los valores nominales (3,3 % en peso).

Debido a estos hechos experimentales, podemos concluir que rampas de calentamiento superiores durante el proceso de pirólisis, llevan a la formación de catalizadores con cargas metálicas más próximas a las cargas nominales y menores tamaños de partícula de la fase activa, ya que permiten un mayor control de los problemas de gasificación acontecidos durante la síntesis.

3.2.2. Efecto de la temperatura de síntesis.

La temperatura es otro de los parámetros más determinantes dentro del proceso de pirólisis. Como vimos en el capítulo I, mediante el control de la temperatura de pirólisis se pueden variar las distintas propiedades texturales de los carbones. Es por ello, por lo que la temperatura del proceso se propone como un parámetro determinante para conseguir llegar a tomar el control del proceso sintético.

De esta manera, se estudió la influencia de la temperatura sobre los catalizadores monometálicos y bimetálicos obtenidos por pirólisis en CO_2 . Generando así, seis catalizadores distintos a tres temperaturas diferentes, 500, 600 y 700 °C. Todas ellas, elegidas por encima de la temperatura de descomposición total de la biomasa de partida (celulosa microcristalina), el cual, como ya se determinó en el capítulo primero de este manuscrito, es de 450°C. Es posible evaluar cómo influyen un aumento de la temperatura del proceso en el sinterizado de la fase activa, el cubrimiento parcial de la fase activa o los problemas de gasificación parcial del soporte carbonoso, sobre los catalizadores libres de promotor alcalino y sobre los catalizadores promovidos con sodio.

Para evaluar el primero y el tercer punto propuesto, se realizó un estudio mediante difracción de rayos x y los resultados más relevantes se muestran en la **figura 37**.

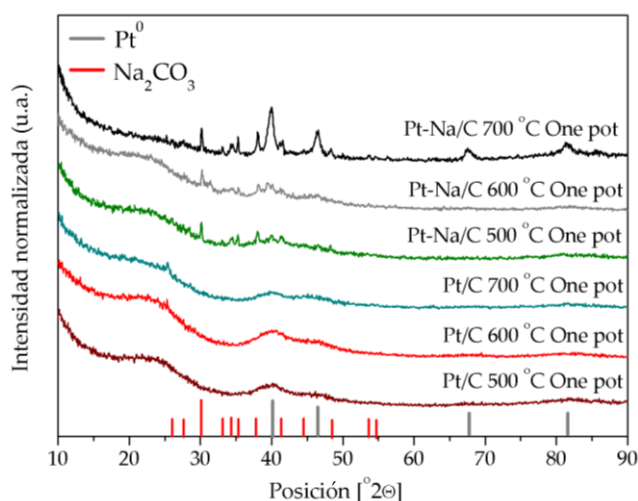


Figura 37. Diagrama de difracción de rayos x de los catalizadores sintetizados en una etapa en función de la temperatura de síntesis.

En todos los casos la fase activa se encuentra totalmente reducida, incluso a las temperaturas más bajas, mostrando picos de difracción asociados a platino metálico. Por otro lado, los catalizadores promovidos por sodio, mostraron una única difracción asociadas a fases cristalinas de sodio, correspondiente a carbonato sódico.

Por otro lado, se estudió el tamaño promedio de cristalito de Pt aplicando la ecuación de Scherrer sobre el pico de difracción de mayor intensidad de la especie de platino metálica, **tabla 18**.

Tabla 18. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX y TEM.

<i>Catalizadores</i>	DRX			TEM	
	Platino	Carbón		Platino	
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)
<i>Pt/C 500 °C CO₂ One pot</i>	2,5	14	1,5	3,7 ± 2,2	35,2
<i>Pt/C 600 °C CO₂ One pot</i>	2,5	14	1,5	3,9 ± 2,8	33,5
<i>Pt/C 700 °C CO₂ One pot</i>	3,5	16	1,4	4,1 ± 2,7	31,9
<i>Pt-Na/C 500 °C CO₂ One pot</i>	-	12	1,4	3,1 ± 1,8	41,5
<i>Pt-Na/C 600 °C CO₂ One pot</i>	-	12	1,4	4,8 ± 3,4	27,5
<i>Pt-Na/C 700 °C CO₂ One pot</i>	12,7	-	-	13,8 ± 9,4	11

* -- = No disponible.

Debido a la baja intensidad del pico de platino en las especies promovidas por sodio a baja temperatura, no fue posible calcular el tamaño promedio de cristalito en estas muestras, ya que solapaban con los picos característicos del Na₂CO₃.

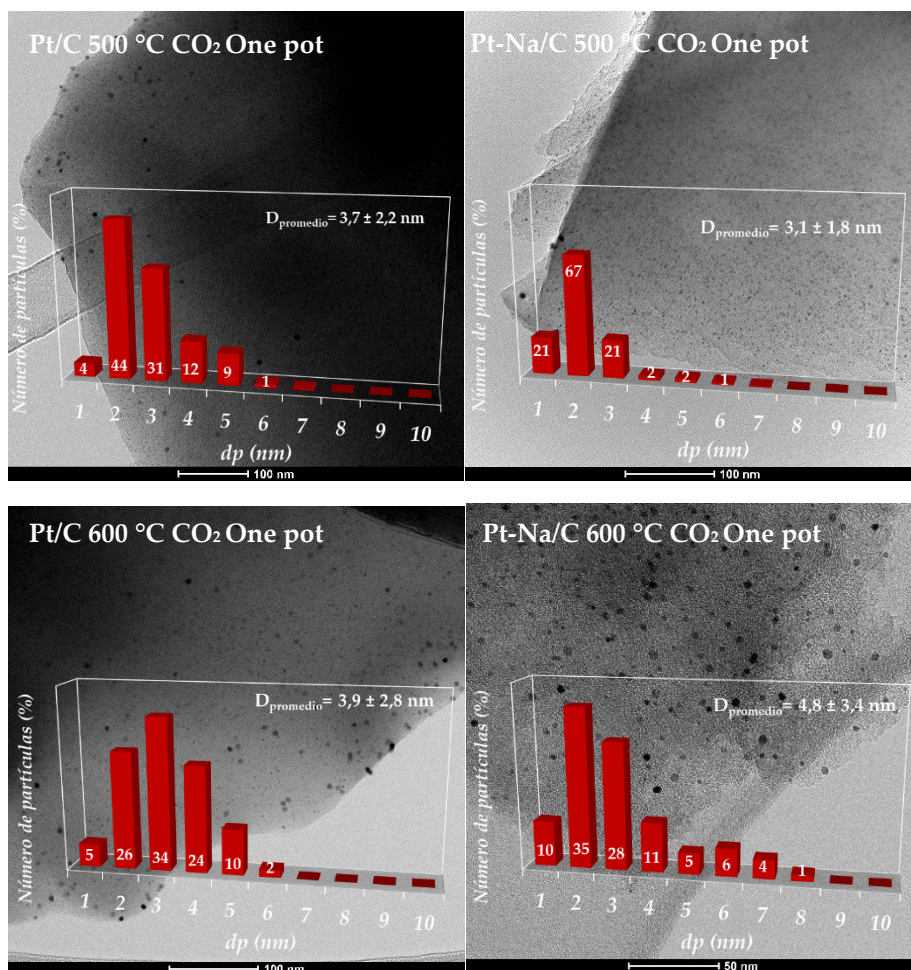
Para el resto de las muestras, se encontró un tamaño de cristalito promedio parecido al aumentar la temperatura de 500 a 600 °C, y un tamaño ligeramente superior al aumentarla a 700 °C. Estos resultados parecen indicar, que el aumento de la temperatura de 500 a 700 °C, no provoca un aumento significativo en el tamaño promedio de la fase metálica.

Por otro lado, para las muestras promovidas por sodio, y dado que el carbonato sódico, es un catalizador típico de gasificación de carbones, el efecto encontrando es ligeramente distinto. Para este tipo de muestras, un aumento

de la temperatura del proceso, lleva hacia un sinterizado de la fase activa, más notable al aumentar la temperatura de 600 a 700 °C.

De la misma manera, y sugiriendo procesos de gasificación intensos en esta muestra, el pico de difracción característico del plano (002) del carbón amorfo, en la muestra obtenida a 700 °C, casi desaparece, no haciendo posible el cálculo del parámetro L_c y el valor de capas de carbono que lo componen. En todo caso, este proceso de gasificación parcial aseguraría la total disponibilidad de la fase activa en superficie, llevando hacia su liberación superficial por cubrimiento carbonoso.

En buena concordancia con lo encontrado por difracción de rayos X, los resultados obtenidos por microscopía de transmisión electrónica, apoyan la anterior hipótesis, **figura 38**.



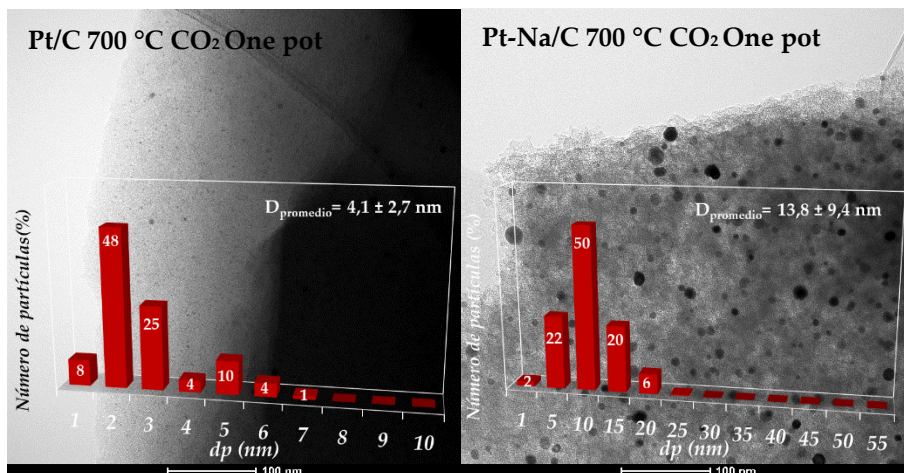


Figura 38. Micrografía TEM de las muestras y distribución de partícula.

Para las muestras sintetizadas a baja temperatura (500 °C) se encontraron distribuciones monomodales del tamaño de partícula con un tamaño promedio de 3,7 y 3,1 nm para la muestra sin sodio y con sodio, respectivamente. Un aumento de 100 °C en la temperatura de síntesis provoca un ligero aumento del tamaño de partícula de Pt para el catalizador monometálico (3,9 nm), manteniendo la distribución homogénea del tamaño de partícula. Sin embargo, para el catalizador bimetalico se encontró un aumento más significativo del tamaño de partícula (4,8 nm) y una distribución bimodal del tamaño de partícula, indicando que los procesos de sinterizado comienzan a hacerse evidentes por efecto de la presencia de Na. Por último, al aumentar la temperatura a 700 °C, se encontró para el catalizador monometálico un pequeño sinterizado del Pt (4,1 nm) y una distribución bimodal del tamaño de partícula con máximos situados a 2 y 5 nm. En este caso y para la muestra monometálica se hacen más evidentes los problemas de sinterizado de la fase activa a esta temperatura. Para la muestra bimetalica, a 700 °C se encontró un tamaño de partícula promedio mucho mayor (13,8 nm.) y una distribución monomodal, indicando que a esta temperatura los problemas de sinterizado de la fase activa se intensifican para la muestra bimetalica, **tabla 18**.

Acorde al proceso de sinterizado con la temperatura de síntesis, la presencia de carbonato sódico durante el proceso de pirólisis libera las partículas de platino en la superficie y lleva hacia su redispersión, a temperaturas donde los procesos de gasificación no se han intensificado (500 °C).

Para el estudio de la disposición superficial de la fase activa y el grado de recubrimiento de la misma por carbón, se realizó un estudio tomográfico mediante microscopía de transmisión electrónica, mostrada en la **figura 39**.

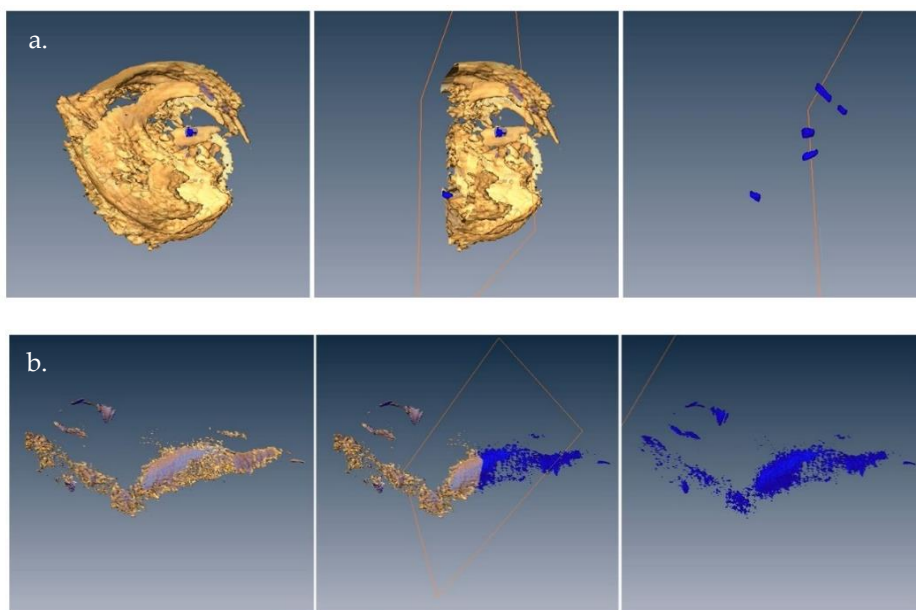


Figura 39. Tomografía TEM **a.** Catalizador Pt/C_{cel} 700 °C CO₂ One pot, **b.** Catalizador Pt/Na/C_{cel} 700 °C CO₂ One pot.

En el catalizador con sodio sintetizado en una etapa, se obtiene una mayor exposición superficial de las partículas de platino, coloreadas de color azul en la tomografía, por la gasificación del carbón superficial. Por el contrario, se muestra que en el catalizador monometálico (sin Na), presenta mayores tamaños de partícula de la fase activa y una menor disponibilidad superficial de la misma. Estos hechos están de acuerdo con que la presencia de sodio facilita la gasificación parcial de la capa carbonosa que cubre a la fase activa, liberándolo y dejándolo disponible en superficie, como se muestra por microscopia TEM, **figura 40**.

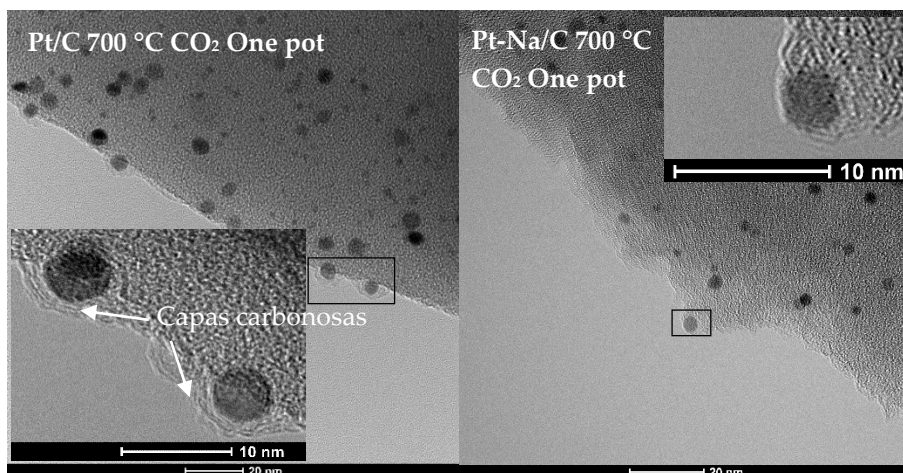


Figura 40. Micrografías TEM para el efecto del promotor alcalino en los catalizadores en una etapa.

Así, en la microscopía de alta resolución es fácil distinguir hasta un total de cinco capas de carbono cubriendo las partículas que se encuentra en los límites de la partícula carbonosa, para el catalizador Pt/C_{cel} en una etapa. Sin embargo, sobre el catalizador promovido con álcali, las partículas de platino en los límites del carbón aparecen libres, sin estar recubiertas por ninguna capa de carbono. Esto apoya la teoría de la doble función del promotor alcalino en este tipo de catalizadores, además de promover la movilidad del agua superficial, facilita la liberación de las partículas de fase activa en superficie, mediante procesos de gasificación parcial de las capas carbonosas superficiales.

De la misma manera, estos procesos de gasificación parcial de las capas carbonosas amorfas dispuestas sobre las partículas de la fase activa, llevarían hacia un cambio en las propiedades texturales de estos catalizadores. Por consiguiente, un aumento en los eventos de gasificación parcial provocaría un aumento directo en las propiedades texturales de los carbones, más acentuada si cabe que en el caso de los catalizadores sintetizados por impregnación húmeda, donde el aumento de las propiedades texturales se realizaba en la etapa de activación a una temperatura de 350 °C. En este caso la temperatura es muy superior (700 °C), lo que debería de estar correlacionado con un mayor aumento de las propiedades texturales de los catalizadores finales en una etapa. En este sentido, se evaluaron las propiedades texturales de ambos catalizadores, y los resultados se muestran en la **tabla 19**.

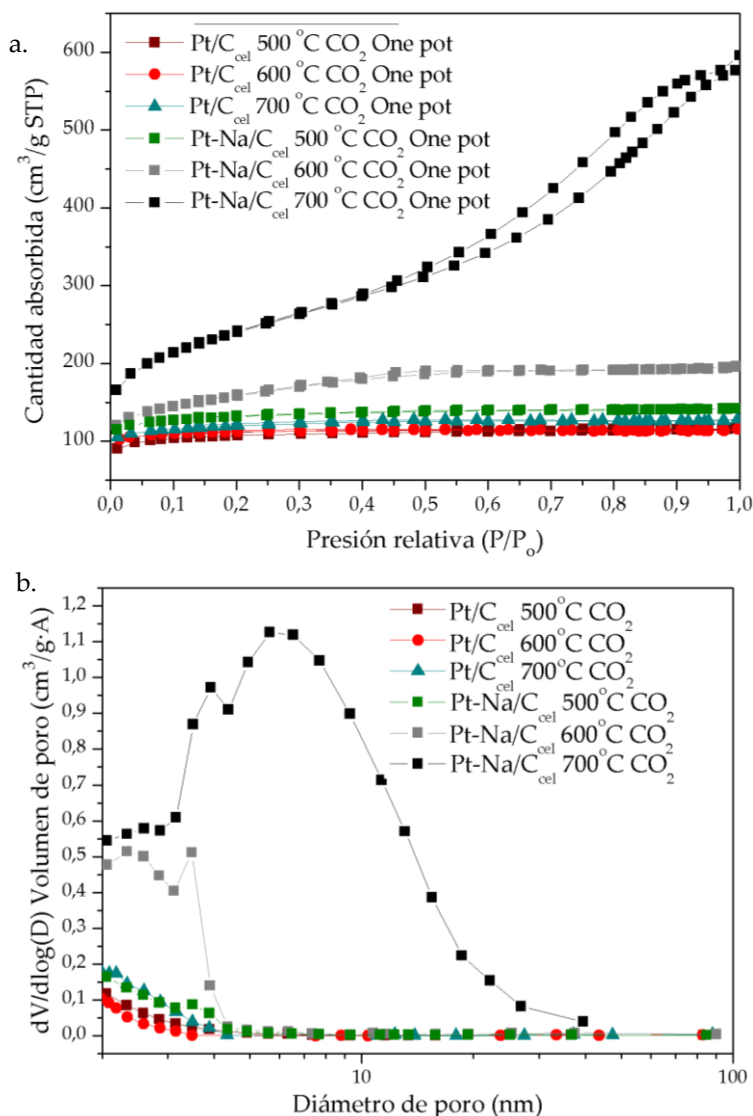


Figura 41. a. Isotermas de absorción-desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores y b. la distribución promedia de tamaños de poro.

Los catalizadores monometálicos de Pt muestran isotermas tipo I, características de sólidos microporosos, y los catalizadores promovidos por álcali presentan diferentes tipos de isotermas según la temperatura de síntesis. El catalizador obtenido a más baja temperatura, presenta isotermas tipo I, mientras que el catalizador obtenido a más alta temperatura presenta isoterma tipo IV, características de sólidos mayoritariamente mesoporosos, **Figura 41**.

Tabla 19. Propiedades texturales de los catalizadores obtenidos en una etapa en función de la temperatura.

<i>Catalizador</i>	S_{BET} (m ² /g)	$S_{Externa}$ (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>Pt/C_{cel} 500°C CO₂ One pot</i>	363	82	77	0,023	2,0
<i>Pt/C_{cel} 600°C CO₂ One pot</i>	375	84	78	0,03	1,9
<i>Pt/C_{cel} 700°C CO₂ One pot</i>	404	93	77	0,027	1,9
<i>Pt-Na/C_{cel} 500°C CO₂ One pot</i>	444	99	78	0,041	2
<i>Pt-Na/C_{cel} 600°C CO₂ One pot</i>	546	293	47	0,154	2,2
<i>Pt-Na/C_{cel} 700°C CO₂ One pot</i>	843	583	31	0,800	4,2

La **Tabla 19** muestra el cambio en el volumen de poro específico y el diámetro medio de poro, de los catalizadores promovidos con álcali y sin promover, para las distintas temperaturas. Para los catalizadores monometálicos, se observó que un aumento en la temperatura de síntesis, no provocaba un aumento significativo en la superficie específica, ni de la superficie microporosa presentando volúmenes de poro y diámetros promedio de poro semejantes. Sin embargo, la presencia de sodio en los catalizadores provoca un aumento de la superficie específica, con áreas de microporos semejantes para el catalizador obtenido a menor temperatura. Un aumento en la temperatura de síntesis, dirige hacia un claro aumento de la superficie específica y una disminución de la superficie microporosa, con un aumento considerable del diámetro y el volumen de poro. Acorde a lo encontrado con anterioridad respecto al sinterizado de la fase activa, se pudo comprobar que para este tipo de síntesis en donde la temperatura es muy elevada, la presencia de carbonato sódico lleva a la gasificación del soporte carbonoso, aumentando considerablemente la superficie específica, y el volumen y el diámetro de poro. Esto aumentaría el movimiento de las partículas superficiales provocando su sinterizado, como se vio con anterioridad.

Por último, se realizó un estudio mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos x, **figura 42**.

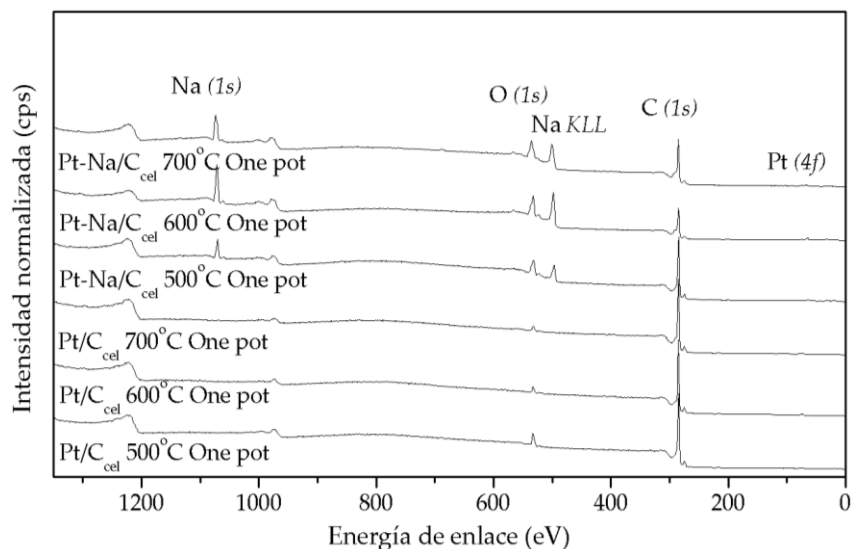


Figura 42. Espectro XPS general de los catalizadores en una etapa en función de la temperatura.

La composición atómica superficial de los catalizadores fue calculada mediante análisis semicuantitativo de los niveles característicos de cada elemento sobre el espectro general de cada una de las muestras, y los resultados obtenidos se encuentran tabulados en la **tabla 20**.

Tabla 20. Composición atómica superficial determinado por XPS: Influencia temperatura de pirólisis.

<i>Catalizadores</i>	C % At.	O % At.	Pt % At.	Na % At.	Na/Pt
<i>Pt/C_{cel} 500 °C CO₂ One pot</i>	94,7	2,9	2,4	-	-
<i>Pt/C_{cel} 600 °C CO₂ One pot</i>	87,3	10,1	2,6	-	-
<i>Pt/C_{cel} 700 °C CO₂ One pot</i>	90,3	7,3	2,4	-	-
<i>Pt-Na/C_{cel} 500 °C CO₂ One pot</i>	63,1	23,8	0,4	12,8	32
<i>Pt-Na/C_{cel} 600 °C CO₂ One pot</i>	47,9	31,7	0,2	20,2	101
<i>Pt-Na/C_{cel} 700 °C CO₂ One pot</i>	43,3	35,2	0,2	21,3	106

Los datos obtenidos mediante XPS están en buen acuerdo con lo encontrado con anterioridad. Para el catalizador monometálico de Pt, se encontraron elevados porcentajes de C y cargas parecidas de platino para los tres catalizadores, indicando que no existe sinterizado de la fase activa con el aumento de la temperatura. Sin embargo, para los catalizadores bimetálicos,

un aumento de la temperatura provoca una caída significativa del porcentaje de carbono en la muestra y la disminución de platino superficial, presentando un enriquecimiento de sodio en la superficie. Para una evaluación más profunda de las propiedades electrónicas, se analizaron los espectros XPS para los niveles energéticos característicos de cada elemento $C(1s)$, $O(1s)$, $Pt(4f)$ y $Na(1s)$, que se muestran en la **figura 43**.

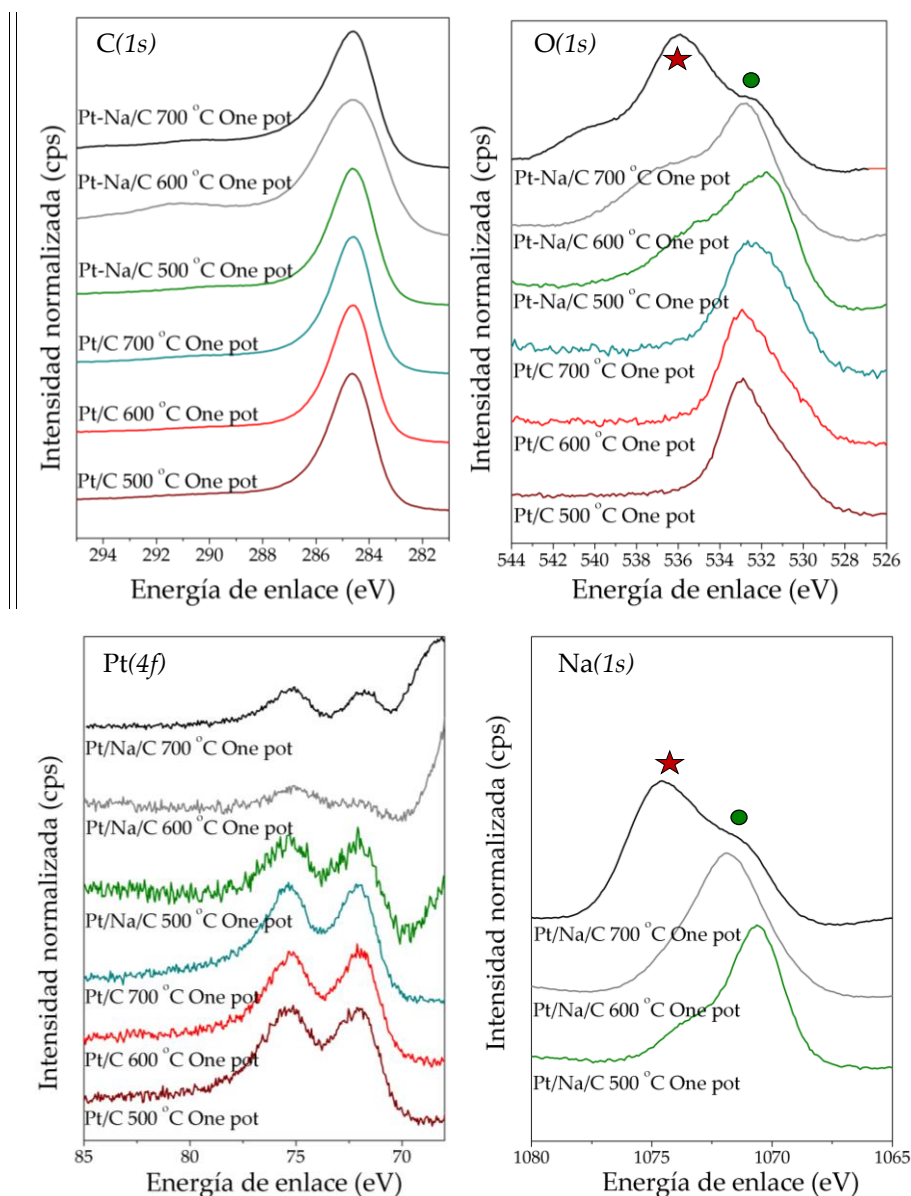


Figura 43. Espectro XPS de las muestras en una etapa en función de la temperatura de síntesis **a.** $C(1s)$, **b.** $O(1s)$ **c.** $Pt(4f)$ y **d.** $Na(1s)$.

Para el espectro XPS de O 1s de los catalizadores monometálicos Pt/C_{cel}, son visibles tres picos asociados a los grupos carboxilo, C=O (530-531,5 eV), fenoles y éter, C-OH, C-O-C (532,5-533,1 eV) y grupos oxigenados de H₂O/O₂ fisisorbido sobre el carbón (534,5-535,8 eV) [60]. A medida que se aumenta la temperatura de síntesis, las contribuciones asociadas a los grupos carboxilo y al H₂O/O₂ fisisorbido se minimizan, indicando una menor absorción de agua y de grupos carboxilo cuando se aumenta la temperatura del proceso. Sin embargo, para los catalizadores promovidos con sodio a medida que aumenta la temperatura de síntesis, aparecen nuevas contribuciones a mayores valores de energía de enlace que se hacen más significativas a medida que aumenta la temperatura. De la misma manera, un aumento en la temperatura de síntesis, provoca un desplazamiento hacia mayores valores de energía de enlace en la contribución asignada a los grupos carbonatos presentes en el carbonato sódico, 531,5 eV (●) [61], además de aumentar de igual manera el pico asociado al agua fisisorbida sobre la superficie del catalizador, 534,5 eV [60]. Por último, a temperaturas superiores, la contribución a 537,2 eV (★), asignado a la presencia de O₂ fisisorbido sobre la superficie del carbón [60-62], se desplaza igualmente a mayores valores de energía de enlace.

Las muestras promovidas con sodio, exhiben dos picos de diferente intensidad en su espectro XPS para la señal de Na (1s). Una primera contribución situada a 1072,5 eV asignada a especies de carbonato sódico [64] que se mantiene constante en intensidad con la temperatura de síntesis. Y una segunda contribución situada a mayores valores de energía de enlace (≈1075 eV), que coincide con la observada y discutida sobre los otros catalizadores bimetálicos preparados por impregnación. En este caso, esta segunda contribución aumenta en intensidad con la temperatura, desplazándose hacia mayores valores de energía de enlace.

Al igual que lo encontrado con anterioridad, un aumento de la temperatura de síntesis, lleva hacia cubrimiento de la fase activa provocando una disminución de la intensidad de la señal XPS en el espectro Pt (4f). Este mismo efecto, se podría explicar por una acumulación superficial de sodio, que llevaría al cubrimiento parcial de la fase activa, y la consecuente pérdida en la señal observada a medida que aumenta la concentración de sodio en las muestras, por la gasificación parcial del soporte.

3.2.2.1. Actividad catalítica.

La **figura 44**, muestra los resultados de actividad catalítica en términos de conversión de CO, en un intervalo de temperatura de 180 a 350 °C para todas las muestras preparadas en función de la temperatura.

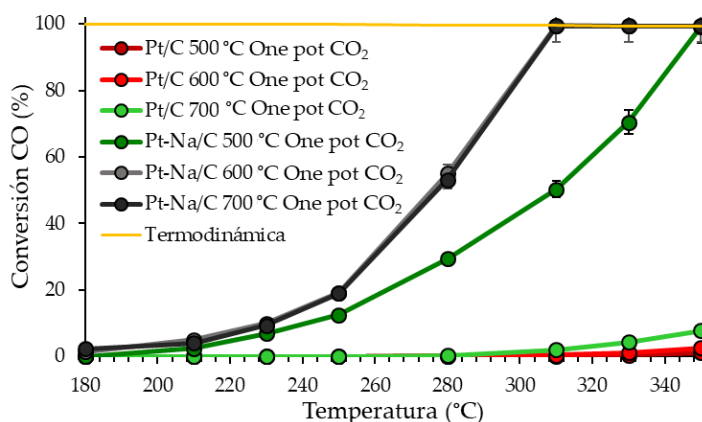


Figura 44. Conversión de CO en función de la temperatura, para las muestras en una etapa.

Los catalizadores sin promotor sódico son muy poco activos, alcanzando tan sólo un 10% de conversión a temperaturas elevadas el catalizador generado a mayor temperatura (700 °C), siendo los demás sólidos casi inactivos a estas temperaturas. Este hecho, está relacionado directamente con un recubrimiento parcial de la fase activa por depósitos de carbón que llevan a su total bloqueo y que comienzan a gasificarse en presencia de Pt a temperaturas próximas a 700 °C. Para los catalizadores bimetálicos, se encontró que eran activos alcanzando el equilibrio termodinámico en todos los casos independientemente de la temperatura de síntesis. Para el catalizador obtenido a menor temperatura, la actividad es menor que para los obtenidos a 600 y 700 °C. Esta menor actividad puede relacionarse con su menor superficie específica y menor concentración superficial de sodio mostrado.

Por otro lado, se calculó la energía de activación aparente para la serie de catalizadores, **figura 45**, y los resultados se muestran en la **tabla 20**.

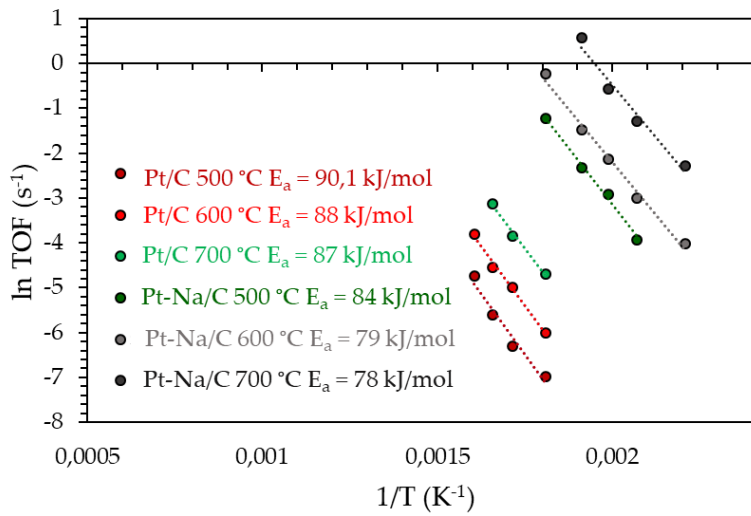


Figura 45. Energía de activación calculada por Arrhenius para los catalizadores en la reacción de WGS.

Como se muestra en la **tabla 20**, todos los catalizadores obtuvieron energías de activación aparente próximas a 90 kJ·mol⁻¹, valor obtenido con anterioridad para el resto de catalizadores. Estos valores de energía de activación disminuyen en 9 kJ/mol con los catalizadores promovidos con Na. Esta energía de activación es próxima a la propuesta para los catalizadores de platino, por lo que, en el caso de los catalizadores sintetizados en una etapa se propone el mismo tipo de fase activa que se propuso con anterioridad para los catalizadores preparados por impregnación.

Tabla 20. Energía de activación calculada por Arrhenius para los catalizadores en la reacción de WGS.

Catalizadores	Dispersión metálica [TEM %]	Conversión CO 280 °C [%]	TOF 280 °C [s ⁻¹]	E _a kJ/mol
Pt/C 500°C CO ₂ One pot	35,2	0,1	9,27·10 ⁻⁴	90,1
Pt/C 600°C CO ₂ One pot	33,5	0,1	2,45·10 ⁻³	88
Pt/C 700°C CO ₂ One pot	31,9	0,3	9,07·10 ⁻³	89,5
Pt-Na/C 500°C CO ₂ One pot	41,5	29,4	2,92·10 ⁻¹	83,7
Pt-Na/C 600°C CO ₂ One pot	27,5	55	7,95·10 ⁻¹	87
Pt-Na/C 700°C CO ₂ One pot	11	53,1	1,78	89,5

3.2.3. Efecto de la atmósfera de síntesis.

Aunque el efecto de la atmósfera de síntesis no pareció tener una fuerte influencia en la modificación de las propiedades texturales de los carbones durante la pirólisis lenta de biomasa residual, sí que puede tener una fuerte influencia en el grado de reducibilidad de la fase activa del catalizador generado en una etapa. En este trabajo, se decidió trabajar con atmósferas de síntesis de distinta naturaleza; una atmósfera oxidante, ejemplificada en el CO₂, y una atmósfera de síntesis reductora, una mezcla 1:1 N₂/H₂. Todas las muestras generadas, se obtuvieron bajo los parámetros optimizados previamente, una temperatura de 700 °C y una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Para el ensayo de estos catalizadores el flujo de la atmósfera se fijó en 200 mL/min y el tiempo de retención en dos horas en todos los casos. Las muestras se enfriaron en una atmósfera reductora (N₂/H₂ 1:1) en todos los casos para asegurar la total reducibilidad del platino.

El empleo de una atmósfera de CO₂ provoca un aumento en los eventos de gasificación parcial de carbón a alta temperatura, en comparación con el uso de atmósferas reductoras diluidas o atmósferas inertes. De esta manera, carbones altamente activados, son más estables, debido a que presentan una mayor proporción de carbón fijo, pero por el contrario muestran menores porcentajes de carbono y mayores porcentajes de oxígeno.

El análisis elemental de las muestras indica que el empleo de atmósferas oxidantes (CO₂) disminuye el porcentaje de carbono en la muestra, siendo este efecto aún más acusado sobre los catalizadores promovidos con sodio, **tabla 21**.

Tabla 21. Análisis elemental y carga real de los catalizadores, calculada por ICP.

<i>Catalizadores</i>	<i>Análisis Elemental</i>					<i>%Metal [ICP]</i>	
	%C	%H	%N	%O*	H/C	Pt	Na
<i>Pt/C_{cel} 700 °C CO₂ One pot</i>	75,2	0,8	0,0	24	0,011	2,5 ± 0,04	--
<i>Pt/C_{cel} 700 °C N₂/H₂ One pot</i>	85,2	2	0,6	12,2	0,023	2,3 ± 0,04	--
<i>Pt-Na/C_{cel} 700 °C CO₂ One pot</i>	57,7	0,9	0,0	41,4	0,016	2,4 ± 0,04	4,7± 0,1
<i>Pt-Na/C_{cel} 700 °C N₂/H₂ One pot</i>	71,3	1,6	0,0	27,1	0,022	1,5 ± 0,02	2,37± 0,05

*Calculado por diferencia.

Se encontró una mayor activación en los catalizadores obtenidos con el uso de atmósferas oxidantes, con mayores porcentajes de oxígeno y menores relaciones H/C, indicativo de un aumento de la aromaticidad con el empleo de atmósferas oxidantes.

De la misma manera, el porcentaje de carga metálica en los catalizadores Pt/C_{cel} fue superior cuando se empleó la atmósfera oxidante, derivado de la pérdida de soporte carbonoso por problemas de gasificación parcial, que sumado al efecto catalizador del metal noble hace que disminuya la temperatura de descomposición de la materia biomásica de partida. Este efecto aún más acentuado fue encontrado para los catalizadores bimetálicos, Pt-Na/C_{cel}, en donde las cargas metálicas encontradas mediante ICP, fueron superiores a las cargas nominales, **tabla 21**.

Por otro lado, el empleo de la atmósfera de dióxido de carbono podría recarbonatar la fase activa, haciendo necesario un proceso de activación posterior. La evaluación de la naturaleza de la fase activa, tras el proceso de síntesis en una etapa, se realizó mediante difracción de rayos X, y los resultados se muestran en la **figura 46**.

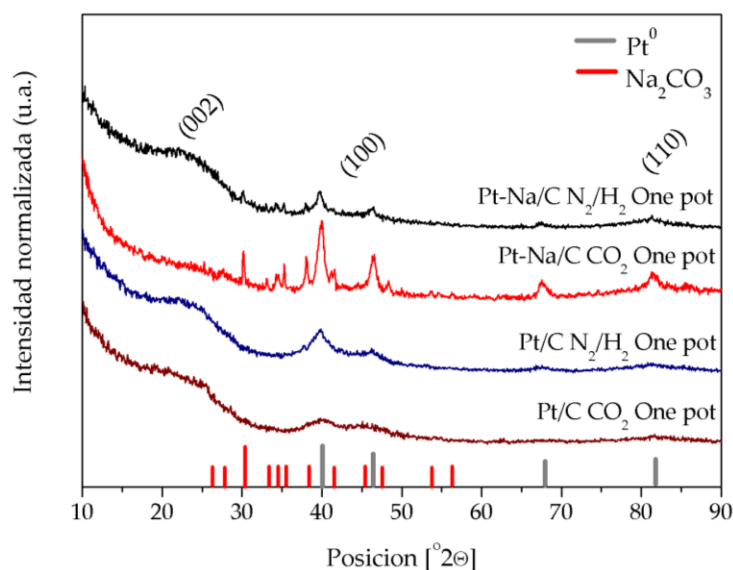


Figura 46. Espectro de difracción de rayos x, de las muestras en una etapa en función de la atmósfera de síntesis.

Así se pudo comprobar, que en todos los casos la fase activa se encontró totalmente reducida. Si bien, cuando se empleó una atmósfera oxidante, el

enfriamiento se realizó en atmósfera reductora (N₂/H₂, 100 mL/min), lo que facilitaría esta reducción.

Por otro lado, el empleo de atmósferas oxidantes lleva hacia la formación de carbones más estables, y más oxidados, pero los procesos de oxidación están también directamente relacionados con procesos de sinterizado de la fase activa. Para evaluar estos problemas de sinterizado se estudió el tamaño promedio de cristalito mediante la ecuación de Scherrer, y los resultados se encuentran en la **tabla 22**.

Tabla 22. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX y TEM.

<i>Catalizadores</i>	DRX			TEM	
	Platino	Carbón		Platino	
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)
<i>Pt/C_{cel} 700°C CO₂</i>	3,5	16	1,4	4,1	31,9
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	4,6	15	1,4	6,5	20,7
<i>Pt-Na/C_{cel} 700°C CO₂</i>	12,7	-	-	13,8	11
<i>Pt-Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂</i>	8,4	14	1,4	10,2	14,2

* -- = No disponible.

Como muestra la **tabla 22**, el empleo de atmósferas oxidantes provoca un aumento del tamaño de partícula de la fase activa, más acentuado en los catalizadores promovidos con metal alcalino.

Para un estudio más detallado del tamaño de partícula y la distribución de los tamaños promedios en función de la atmósfera de síntesis empleada, se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de transmisión, **figura 47**.

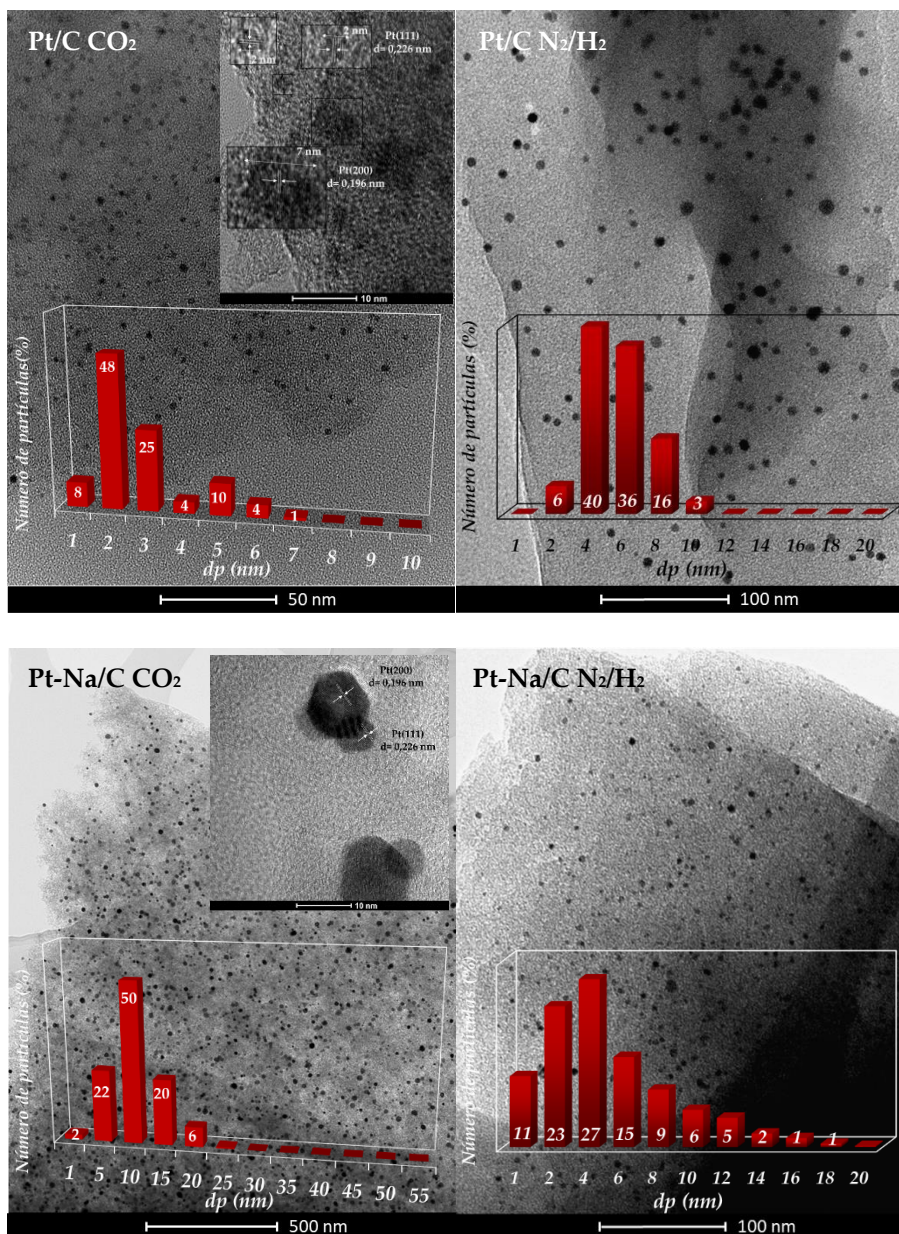


Figura 47. Micrografía TEM de alta resolución y distribución de tamaño para el efecto de la atmósfera de síntesis.

Se encontraron distribuciones monomodales de Pt en todos los casos, con excepción del catalizador Pt/C CO₂, el cual presentó una distribución bimodal, con dos máximos, uno centrado en 2 nm y otro centrado en 5 nm. Como se muestra en la **tabla 22**, los resultados están en buena concordancia con los encontrados mediante difracción de rayos x. Como muestran las micrografías

de alta resolución para los catalizadores usando atmósferas oxidantes, **Figura 47**, las partículas de platino, se disponen mostrando planos preferentes de la familia de planos, {111} y {200}, encontrando una preferencia de planos {111} expuestos para las partículas pequeñas y una preferencia de planos {200} expuestos para las partículas de mayor tamaño.

Como ya ha sido propuesto, el empleo de CO_2 como atmósfera de síntesis, provoca un aumento de los eventos de gasificación, lo que está directamente relacionado con el aumento de las propiedades texturales de los catalizadores. El estudio de las propiedades texturales, se realizó mediante fisisorción de nitrógeno y los resultados se muestran en la **figura 48**.

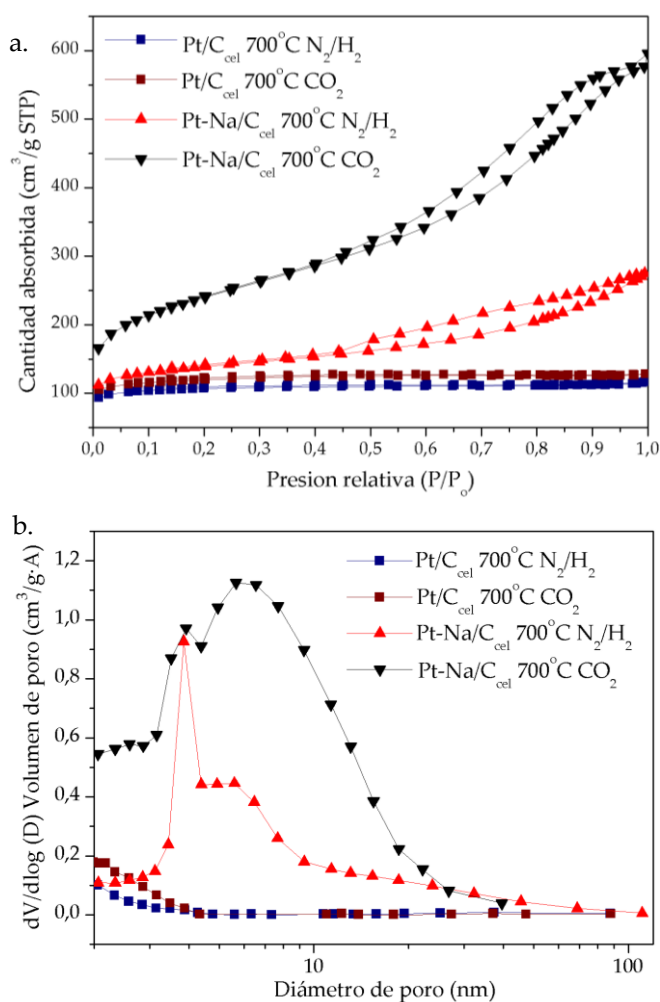


Figura 48. a. Isotermas de absorción-desorción de N_2 a 77K de los catalizadores y b. la distribución de tamaños de poro.

Como muestra la **figura 48a**, los catalizadores monometálicos, Pt/C, presentan isotermas tipo I, características de sólidos microporosos, sin embargo, los catalizadores promovidos con sodio, presentan isotermas tipo IV, características de sólidos micro/mesoporosos. Aunque para el caso de los catalizadores monometálicos, el efecto del empleo de una atmósfera oxidante está más diluido, para los catalizadores promovidos con sodio es más claro como el uso de una atmósfera oxidante provoca un aumento del desarrollo de las propiedades texturales, reflejadas en un aumento considerable de la superficie específica y en concreto de la superficie externa y el volumen de poro, **tabla 23**.

Tabla 23. Propiedades texturales de los catalizadores para la atmósfera de síntesis.

<i>Catalizador</i>	S_{BET} (m ² /g)	S_{Externa} (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHJ} (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>Pt/C_{cel} 700°C CO₂ One pot</i>	404	93	77	0,027	1,94
<i>Pt/C_{cel} 700°C N₂/H₂ One pot</i>	361	66	81,7	0,023	1,94
<i>Pt-Na/C_{cel} 700°C CO₂ One pot</i>	843	583	31	0,800	4,18
<i>Pt-Na/C_{cel} 700°C N₂/H₂ One pot</i>	475	187	60,6	0,307	3,43

Por el contrario, con el empleo de una atmósfera reductora diluida durante el proceso de síntesis, no existe una mejora tan marcada de las propiedades texturales. Por otro lado, la distribución del tamaño promedio de poro para las muestras promovidas con sodio muestra una distribución amplia, entre 3 y 10 nm, con un máximo en torno a 3-4 nm.

En este sentido, el empleo de atmósferas basadas en CO₂, muestran una distribución de poros más anchas, entre 3 y 12 nm, lo que indica una mayor apertura del diámetro de poro con el empleo de atmósferas oxidantes, que con el empleo de atmósferas reductoras diluidas.

Este efecto se muestra en el valor de diámetro de poro promedio superior para el empleo de CO₂ (4,18 nm) que para el uso de atmósferas reductoras (3,43 nm), como se muestra en la **tabla 23**.

3.2.3.1. Actividad catalítica.

La **figura 49**, muestra los resultados de actividad catalítica en términos de conversión de CO, en un intervalo de temperatura de 180 a 350 °C, para todas las muestras preparadas en función de la atmósfera.

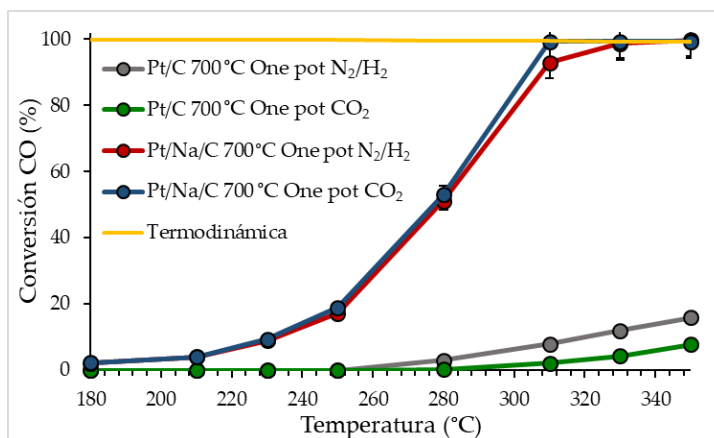


Figura 49. Conversión de CO en función de la atmósfera, para las muestras en una etapa.

Como se muestra en la **figura 49**, para los catalizadores monometálicos la presencia de una atmósfera oxidante como CO_2 , durante la etapa térmica de la síntesis lleva a una mejoría en las prestaciones catalíticas, con respecto al empleo de una atmósfera reductora diluida. Esta mejora de las prestaciones catalíticas está relacionada con la mejora de las propiedades texturales del catalizador durante la etapa de síntesis y a la liberación de la fase activa que pudiera quedar ocluida. Sin embargo, para los catalizadores promovidos con metal alcalino, esta mejoría no es tan acentuada, debido a dos factores contrarios. El empleo de una atmósfera oxidante durante la etapa térmica de pirólisis en este tipo de catalizadores, favorece los procesos de gasificación, y por tanto el sinterizado de la fase activa, por lo que, aunque exista una mejora de las propiedades texturales del soporte y por consiguiente una mayor liberación de la fase activa en superficie, con respecto al empleo de atmósfera inertes o reductoras, el sinterizado de la fase activa, le lleva hacia una pérdida de la actividad catalítica. Es por ello, por lo que en este tipo de catalizadores el empleo de CO_2 , no presenta una mejoría notable con respecto al uso de atmósfera reductoras diluidas.

En base a los resultados obtenidos, se concluye que la presencia de agentes oxidantes como el CO₂, durante la síntesis en una etapa lleva a la formación de catalizadores con propiedades texturales más desarrolladas, un mayor grado de liberación de la fase activa en superficie, menores tamaños de partícula y mayores valores de superficie específica. Esto provoca que los catalizadores sean más activos en reacción, que los generados usando una atmósfera de pirólisis reductora diluida. Como resumen general de todas las condiciones de síntesis probadas para la síntesis en una etapa, se obtiene que las condiciones más adecuadas son, el empleo de una rampa de 10 °C/min para el calentamiento, una temperatura de residencia de 700 °C y una atmósfera de CO₂ durante el procedimiento.

Entre todos los catalizadores sintetizados en una etapa se eligió el catalizador que presentó mejores prestaciones catalíticas, Pt-Na/C_{cel} CO₂ One pot, el cual fue evaluado ante test catalíticos de exigencia superior, con el fin de estudiar cuál era su estabilidad o su resistencia ante diferentes ciclos de reacción.

De esta manera, se realizó un test de reciclado de tres ciclos, **figura 50**, en las condiciones de mezcla modelo de reacción (Ver anexo I). Como muestra la **figura 50**, el catalizador repitió el primer ciclo de reacción, durante el segundo y tercer ciclo, sin pérdida aparente de la actividad catalítica.

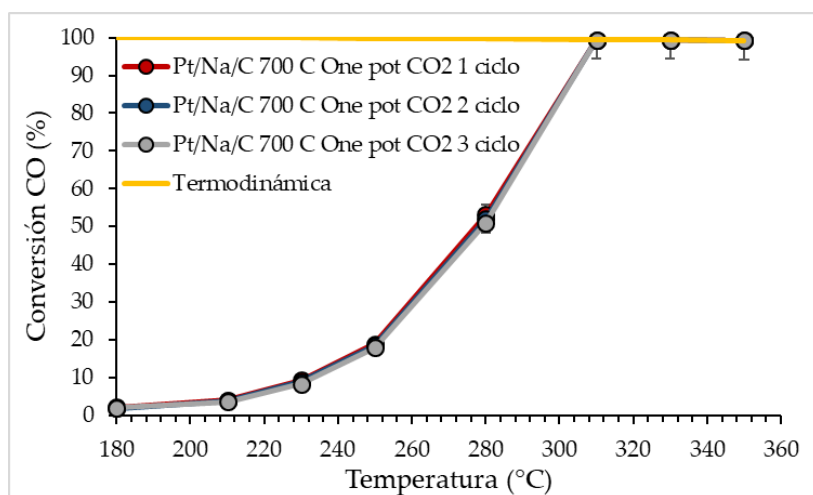


Figura 50. Test de ciclos para el catalizador Pt-Na/C_{cel} 700°C CO₂ en una etapa.

Así pueden ser descartados efectos de pérdida de actividad por sinterizado de la fase activa, mostrando la robustez de este tipo de catalizadores. Aunque el

catalizador, se haya mostrado activo tras tres ciclos de reacción, no significa que el catalizador sea estable, puesto que la duración total de estos tres ciclos de reacción no llega a las 10 horas de reacción.

A efectos de evaluar la estabilidad real del catalizador en estas condiciones de reacción, se realizó un test de estabilidad a 100 horas en condiciones de mezcla modelo, **figura 51**.

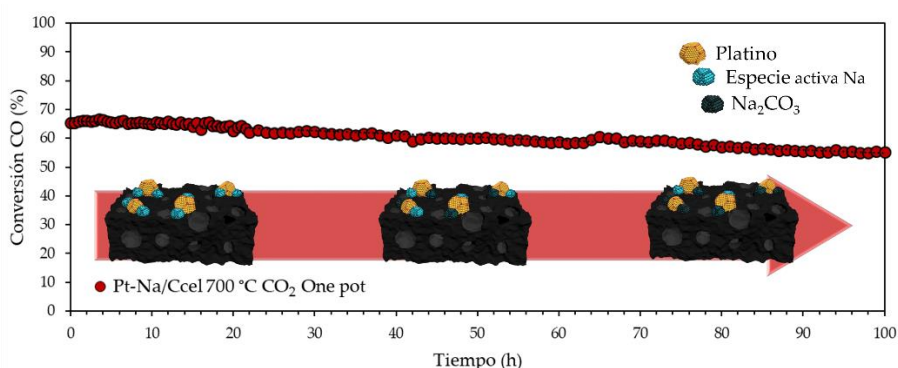


Figura 51. Test de estabilidad del catalizador Pt-Na/Ccel 700°C CO_2 en una etapa.

El test de estabilidad se realizó a una temperatura de 300 °C donde la actividad catalítica era del 65%. Como se muestra en la **figura 51**, tras cien horas de reacción la actividad catalítica es del 55,5% asumiendo una desactivación tras cien horas completas de reacción del 9,5%. Tras analizar la muestra post-reacción se encontró una pérdida de material alcalino del 0,2% en peso, sin embargo, el porcentaje de fase activa encontrado fue el mismo que en el catalizador reducido. Estos hechos parecen indicar que la desactivación del catalizador en una etapa es similar a la sufrida por el catalizador obtenido por impregnación. Probablemente sea un proceso de modificación de la fase activa de sodio hacia carbonato sódico.

De cualquiera de las maneras, este evento de desactivación encontrado fue menor que el encontrado para las muestras sintetizadas por impregnación húmeda incipiente, las cuales mostraron una desactivación cercana al 20%, lo que estaría sugiriendo una mayor estabilidad de esta fase alcalina sintetizada por síntesis en una etapa, frente a la impregnación húmeda incipiente.

Por último, y a modo de simular las condiciones de salida de un reactor de reformado, el catalizador se testó en condiciones industriales (Ver anexo I), figura 52.

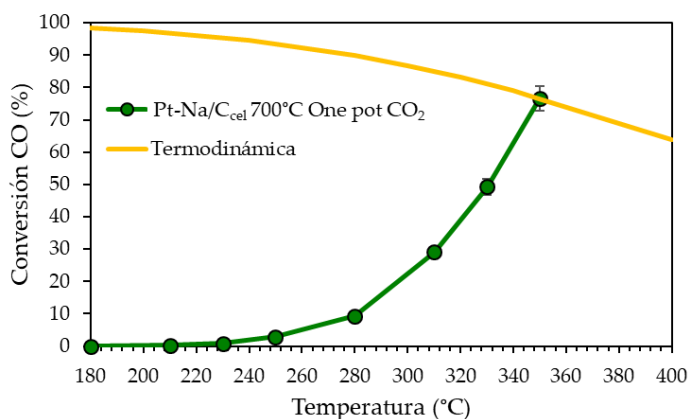


Figura 52. Test catalítico en condiciones industriales para el catalizador Pt-Na/C_{cel} en una etapa.

Las condiciones de reacción de este test son mucho más exigentes para catalizadores de este tipo basados en carbón debido a la presencia de CO_2 e H_2 en la mezcla de reacción. Como se muestra en la **figura 52**, el catalizador alcanza el equilibrio a temperaturas elevadas, aunque dado que no se han conseguido una actividad superior a la del equilibrio, no es posible descartar posibles problemas con reacciones competitivas, como la reacción de metanación o la reacción de desproporción de carbón (Boudouard).

En definitiva, se ha conseguido la síntesis de un catalizador en una etapa, con buenas prestaciones en la reacción de Water Gas Shift a baja temperatura. El catalizador, se mostró activo alcanzando el equilibrio termodinámico a baja temperatura, resistente frente a tres ciclos de reacción sin perder la actividad catalítica, y estable durante más de 100 horas de reacción con una menor pérdida de la actividad catalítica, que su homólogo generado mediante técnicas de síntesis convencionales.

4. Mecanismo de reacción: Operando DRIFTS-MS.

Para comprender mejor cuales eran las especies intermediarias formadas durante la reacción de WGS e investigar el papel promotor del sodio, sobre catalizadores Pt soportados en carbón, se realizaron estudios “*in operando*” seguido por DRIFTS y espectrometría de masas (MS). Las medidas se realizaron en un espectrómetro IR de la marca Thermo (Waltham, MA, USA), modelo Nicolet iS50 equipado con detector tipo MCT (mercurio, cadmio, telurio). Se cargaron 25 mg de la muestra por ensayo, colocados en la celda de reacción de alta temperatura Praying Mantis para reflexión difusa de Harrick (Pleasantville, NY, USA) equipada con ventanas de ZnSe. La celda infrarroja fue alimentada con una corriente gaseosa al 10% en volumen de CO, 10% en volumen de agua y balance de Ar hasta un flujo total de 50 mL·min⁻¹. El agua fue alimentada en continuo con una bomba HPLC y vaporizada previamente a su entrada a la celda. Un espectrómetro de masas Pfeiffer Prisma Plus controlado por el software Quadera® fue acoplado a la salida de la celda DRIFTS en línea, para monitorizar en paralelo a la toma de espectros, la fase gaseosa. Por último, la concentración de CO₂ fue determinada usando un analizador tipo Vaisala (Vantaa, Finlandia).

En una primera aproximación, se realizó la simulación del proceso de pretratamiento para la activación del catalizador, en una atmósfera reductora, en una corriente al 50% en H₂ con Ar, a 300°C, para asegurar la total reducibilidad de las partículas de platino.

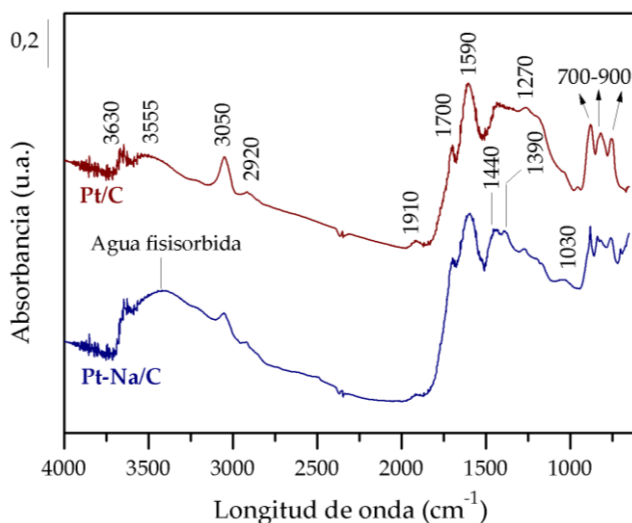


Figura 53. Espectros DRIFTS para los catalizadores, Pt y Pt-Na/C.

La figura 53, muestra los espectros iniciales tomados a temperatura ambiente de ambos catalizadores. Los espectros están dominados por una banda de adsorción a 1590 cm⁻¹ asignada a las vibraciones ν (C=C) de los anillos sp² y un amplio conjunto de bandas en la región de 1000-1500 cm⁻¹ que incluye principalmente bandas asociadas con el estiramiento C–O en éteres, lactonas, fenoles y anhídridos carboxílicos [78]. Además, las bandas que aparecen en la región 700-900 cm⁻¹ pueden atribuirse a las vibraciones ν (CH) fuera del plano de compuestos aromáticos y la banda a 3050 cm⁻¹ se debe a la vibración de estiramiento de los enlaces CH de especies aromáticas, mientras que las bandas de estiramiento CH de las especies alifáticas aparecen a 2920 cm⁻¹ [74]. Por otro lado, las distintas bandas observadas en la región entre 1950 y 1600 cm⁻¹ pueden atribuirse a la vibración de estiramiento C=O de los grupos carbonilo en aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y anhídrido de ácido [79]. Las bandas observadas entre 3500-3700 cm⁻¹ indican la presencia de grupos hidroxilo que están interactuando con el agua fisisorbida por enlaces de hidrógeno, aunque la asignación en esta región es de naturaleza compleja ya que incluye contribuciones de varios grupos. Cabe señalar que la intensidad de estas bandas es notablemente inferior en la muestra libre de Na. Esta observación enfatiza que la presencia de Na aumenta el carácter hidrofílico del carbono al alterar sus propiedades superficiales como se mencionó anteriormente. Además de esto, el carbonato de sodio es altamente higroscópico y, por esta razón, la cantidad de agua absorbida por fisisorción aumenta en la muestra promovida por Na.

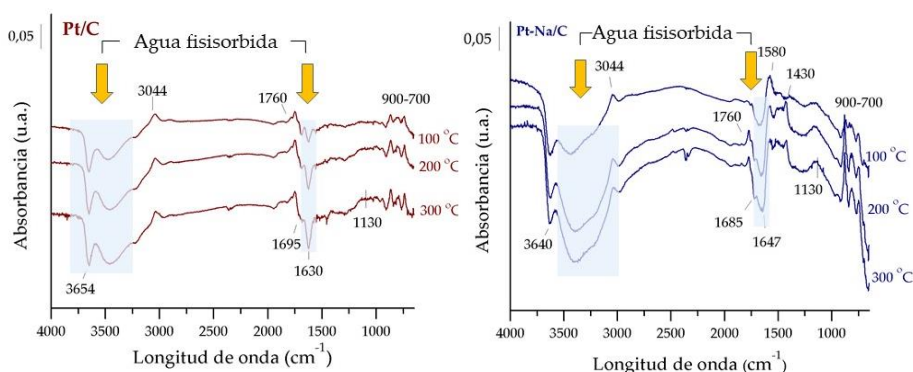
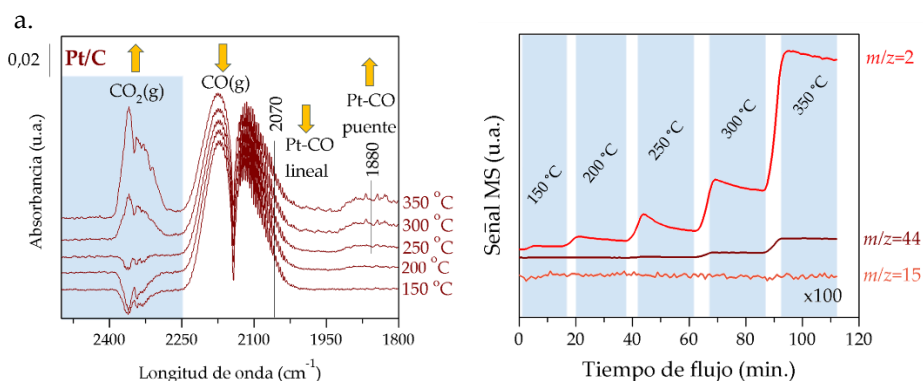


Figura 54. Evolución de los espectros diferencia DRIFTS en función de la temperatura para el pretratamiento de activación. El espectro de referencia se registró antes de la activación a temperatura ambiente.

La **Figura 54** presenta la evolución de los espectros DRIFT durante el tratamiento de activación para ambos catalizadores. Como se puede observar, durante el tratamiento previo de reducción se produjeron algunos cambios en las bandas de IR de los grupos funcionales de oxígeno inicialmente presentes en la superficie. Sin embargo, la interpretación de los espectros DRIFT y la asignación de las bandas son complicadas. De forma general, existe una pérdida de agua fisisorbida en ambas muestras cuando la temperatura se incrementó. Por otro lado, aparecen nuevas bandas a 1780 y 1130 cm⁻¹ que son indicativas de la producción de nuevos grupos oxigenados, como las lactonas, mientras que la banda de 1695 cm⁻¹ que desaparece puede asignarse al modo de estiramiento C=O de los grupos carboxilo [78]. Las bandas asociadas a las especies que desaparecen a 3250 cm⁻¹ también pueden asociarse al grupo hidroxilo de los ácidos carboxílicos, mientras que las bandas a 3650 cm⁻¹ son atribuibles a las especies de hidroxilo de agua fisisorbida [80]. Figueredo y cols. [78] informaron un consumo de H₂ asociado a la descomposición de grupos carboxílicos sobre Pt soportados en catalizadores de carbón activo en mediciones de TPR. La naturaleza oscilatoria de las bandas relacionadas con las vibraciones de CH fuera del plano y las bandas que aparecen a 1580 cm⁻¹ debido a los dobles enlaces C=C ubicados cerca de los grupos oxigenados recién formados, sugiere que se está llevando a cabo un proceso de grafitización de la superficie del carbono, a expensas de las terminaciones que contienen H y de los grupos funcionales que contienen oxígeno de acuerdo con la literatura [74]. Además, también se forma una banda a 3044 cm⁻¹ asociada a la vibración de estiramiento de CH que revela la formación de nuevas especies aromáticas. Cabe señalar que este proceso de grafitización es más pronunciado en la muestra promovida por Na. Esto es coherente con lo reportado en la literatura considerando que los óxidos de metales alcalinos sobre los carbones catalizan la gasificación del carbón [81]. Estos resultados demuestran que durante el pretratamiento de hidrogenación una fracción de las especies oxigenadas de la superficie se descomponen o reducen al alterar la superficie del carbón. Una observación similar fue reportada por Zugic y cols. [39] en un estudio de He-DTP sobre catalizadores de platino soportados en carbón.

4.1. Reacción de WGS: Efecto promotor del sodio.

La **Figura 55** muestra el efecto de la temperatura de reacción en la especie adsorbida/desorbida seguida de un espectrómetro de masas acoplado por DRIFTS sobre los catalizadores de Pt/C y Pt-Na/C durante la reacción de WGS. Las bandas de IR en 2070-2100 cm⁻¹ se asignaron a CO en fase gaseosa, mientras que las bandas de IR en la región de 2250 a 2400 cm⁻¹ corresponden a CO₂ en fase gas [82]. Hemos centrado nuestra atención en la región de 2100-1800 cm⁻¹ asociada a las especies carbonilo adsorbidas en sitios metálicos. Como se muestra en la **Figura 55**, se observaron especies de CO lineal y puentes formando enlaces múltiples adsorbidos en sitios Pt en las regiones de 2000 cm⁻¹ a 2070 cm⁻¹ y de 1800 cm⁻¹ a 1900 cm⁻¹, respectivamente [81]. Cabe destacar que el aumento de la temperatura de reacción provoca la desaparición de especies lineales de CO, mientras que las especies puentes de CO se incrementan. La aparición de estos sitios de adsorción indica que el tamaño de las partículas de Pt podría aumentar durante la reacción. Esta característica sugiere que podría tener lugar una reorganización de las partículas de Pt durante la reacción. Además, significa que las especies lineales de Pt-CO se transforman en especies de CO de enlaces múltiples que podrían ser principales intermedios de reacción. Cybulskis y cols. [81] encontraron una correlación directa entre la velocidad de la reacción de WGS y un aumento en la intensidad de las bandas de CO de enlaces múltiples durante la misma. Propusieron que las especies de CO de enlaces múltiples formadas son las especies más activas en la reacción de WGS que muestran que la concentración de estas especies aumenta en presencia de sodio.



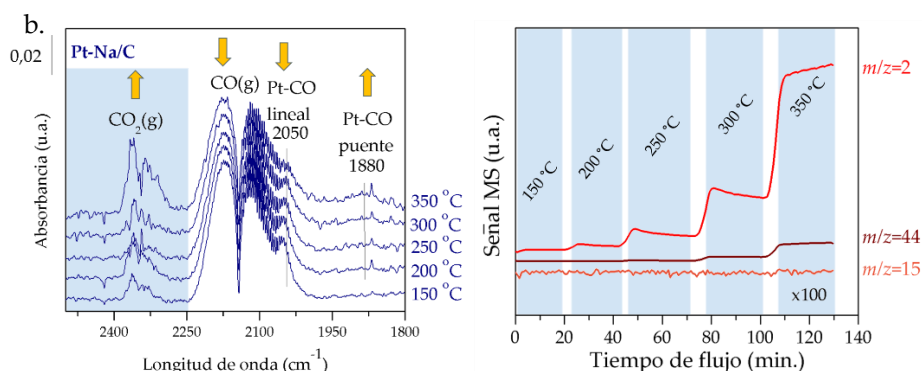


Figura 55. Evolución de los espectros DRIFTS diferencia y de las especies gaseosas producidos en función de la temperatura en la reacción de WGS para las muestras **a.** Pt/C y **b.** PtNa/C. El espectro de referencia se registró después de la activación a 150 °C. La cantidad de H_2 , CO_2 y CH_4 se midió con un espectrómetro de masas ubicado a la salida de la celda DRIFTS.

En este sentido, representamos la evolución de la altura de las bandas de IR asociada a las especies puente Pt-CO (1880 y 1880 cm^{-1}) y las especies lineales Pt-CO (2070 y 2050 cm^{-1}), con respecto a la temperatura de reacción para ambos catalizadores (**Figura 56**).

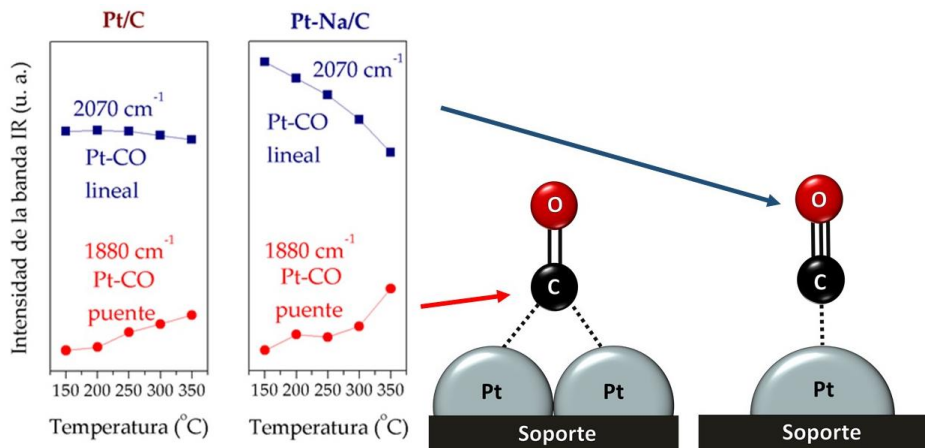


Figura 56. Evolución de la altura de la banda IR asociada a Pt-CO lineal y Pt-CO puente en función de la temperatura durante la reacción de WGS para los catalizadores de Pt/C y Pt-Na/C, respectivamente.

Como se puede observar, la cantidad relativa de especies Pt-CO puentes aumenta con la temperatura de reacción en todos los casos. Además, como se muestra en la **Fig. 56**, la intensidad de las especies lineales de Pt-CO permanece

casi inalterada en la muestra libre de sodio, mientras que la presencia de sodio disminuye notablemente la intensidad de estas especies con la temperatura. Esto indica que la adición de sodio disminuye la concentración de especies lineales de Pt-CO para la formación de especies Pt-CO puentes, más reactivas. Otra posibilidad es que estas especies lineales de Pt-CO podrían estar directamente involucradas en el mecanismo de reacción.

Cabe señalar que la adición de Na provoca un desplazamiento de unos 20 cm⁻¹ a frecuencias más bajas en las especies Pt-CO lineales durante la reacción de WGS. Este hecho puede atribuirse a la adsorción lineal de CO en átomos de Pt débilmente coordinados. Aparentemente, este efecto no se observó en la formación de especies puentes de CO, aunque las bandas asociadas a estas especies son muy amplias y no se debe descartar el desplazamiento hacia el rojo en la muestra promovida por Na. Ding y cols. [83] ya estudiaron el efecto promocional de los cationes alcalinos en los sitios de Pt sobre el rendimiento de WGS y observaron mediante espectroscopia IR que las bandas características de CO lineales y puentes, correspondientes a Pt, en catalizadores Pt-Na/SiO₂ se desplazan hacia rojo aproximadamente 30 y 90 cm⁻¹, respectivamente, en comparación con los de la muestra libre de sodio.

Es bien sabido que las alteraciones en la estructura electrónica de la superficie local de Pt deberían afectar el grado de retrodonación en la unión de CO-Pt. Por ejemplo, Garfunkel y cols. [77] encontraron que la presencia de potasio aumenta la retro-donación de electrones del Pt en el orbital de CO antienlazante 2 π^* causando cambios notables en la energía de adsorción, la frecuencia de vibración y la selectividad del sitio de la adsorción de CO.

A partir de nuestros resultados, podemos deducir que existe una transferencia electrónica de los átomos de sodio a las bandas de valencia del platino que se estabilizan en el orbital de CO antienlazante 2 π^* que disminuye la frecuencia de vibración. Por otro lado, la frecuencia de vibración también depende del grado de cubrimiento de la superficie de Pt con CO. Por lo general, a mayores cubrimientos de las partículas de Pt, se observa una frecuencia más alta, debido al acoplamiento dipolo-dipolo entre las moléculas adsorbidas de CO en los sitios vecinos. En condiciones de reacción cinética, la reacción de WGS (**Fig. 57**) conduce a una cobertura de CO alta.

Con respecto a la evolución de la fase gaseosa analizada en línea por MS, se observó una formación sustancial de hidrógeno y CO₂, sin embargo, la

formación de metano fue casi despreciable durante la reacción de WGS (Fig. 57) a temperaturas superiores a 300 °C en ambos catalizadores.

La Figura 57 compara el rendimiento catalítico de ambos catalizadores en la reacción de WGS en términos de frecuencia de rotación (TOF) estimada a partir de las tasas de CO_2 consumidas y producidas, respectivamente. Las tasas de reacción intrínseca se estimaron en régimen cinético a conversiones inferiores del 10%. Es claro, como la presencia de Na aumenta la actividad catalítica en la reacción de WGS. La mejoría en el rendimiento catalítico del catalizador promovido por Na puede explicarse teniendo en cuenta los cambios inducidos por el metal alcalino en la estructura electrónica de los sitios activos de Pt. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios reportados en la literatura. Aunque aún no se ha conseguido determinar con una total precisión, el papel del promotor alcalino en la reacción de WGS podría estar relacionado con la creación de nuevos sitios en el Pt que favorezcan la adsorción de CO, o en contacto íntimo con el metal dispersado para facilitar la disociación del agua. Cyburski y cols. [81] informaron que la presencia de sodio tiene un efecto sinérgico con el platino sobre catalizadores soportados en alúmina para la reacción de WGS, modificando las propiedades electrónicas locales de Pt y creando nuevos sitios de activación de agua, lo que mejora la movilidad de las especies en superficie de tipo OH^-/H^+ para reaccionar con el CO quimisorbido en los sitios de platino metálico a través de un mecanismo de reacción, tipo formiato. El grupo de Flytzani-Stephanopoulos [39] postuló la presencia de grupos de $Pt-O_y-(OH)_x-Na$ en las paredes de nanotubos de carbono, proponiendo esta especie, como la especie activa en la reacción de WGS a 250-300 °C.

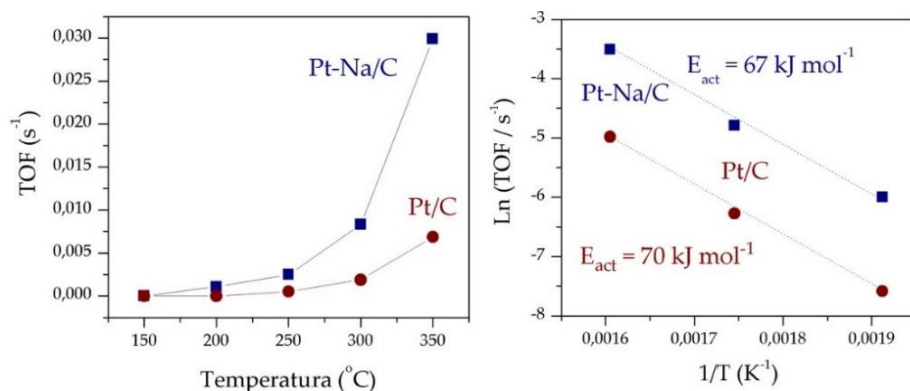


Figura 57. a. TOF calculado y b. energía de activación calculada por Arrhenius para ambos catalizadores en la reacción de WGS.

Como se muestra en la **Figura 57**, hemos estimado la energía de activación aparente para ambos catalizadores a partir de los gráficos de Arrhenius en la reacción de WGS. Los valores obtenidos de la energía de activación están en buena concordancia con los valores experimentales y teóricos reportados para los catalizadores basados en Pt [28,72,75,83]. Coincidiendo con lo calculado para el resto de catalizadores, la energía de activación aparente disminuyó para el catalizador promovido con Na. Estos datos, están en buena concordancia con lo encontrado por Zhai y cols. [36], quienes presentaron disminuciones de 15 kJ·mol⁻¹ en el catalizador promovido por Na con respecto a su catalizador homólogo de Pt/Al₂O₃, que tenía una energía de activación de 65 kJ·mol⁻¹. En nuestro caso, la energía de activación estimada para ambos catalizadores es ligeramente menor a los valores encontrados en la literatura para catalizadores de Pt, aunque como se muestra en los datos TOF (**Fig. 57**), la presencia de sodio promueve considerablemente la reacción de WGS. De acuerdo con la literatura [28,72] creemos que la presencia de sodio aumenta la adsorción de agua aumentando la actividad intrínseca.

A partir de las evidencias espectroscópicas operando mencionadas anteriormente y considerando los estudios anteriores, llegamos a la conclusión de que la adición de sodio modifica la estructura electrónica de los sitios activos de Pt, lo que mejora la activación de las moléculas de H₂O en la reacción de WGS. Además de esto, la presencia de Na también puede favorecer la reacción de metanación de CO.

5. Conclusiones parciales.

La reacción de Water Gas Shift a temperatura intermedia, se investigó sobre catalizadores de platino soportados en carbón. Como soportes catalíticos, se emplearon carbones pirolíticos, obtenidos mediante pirólisis lenta a distintas temperaturas, 500, 700 y 900 °C. La temperatura de pirólisis, se mostró determinante para el proceso de anclado y depósito de la fase activa, antes y después del proceso de activación requerido. Un aumento de la temperatura de pirólisis, lleva a la pérdida de grupos oxigenados en superficie, por lo que dificulta el proceso de anclaje. Sin embargo, temperaturas menores de pirólisis para los carbones, aunque facilitan el proceso de anclado de la fase activa a la superficie de carbón, llevan a su sinterizado posterior, por desorción de grupos oxigenados poco estables durante el proceso de reducción de la fase activa.

Se demostró de manera experimental el efecto promotor del sodio sobre los catalizadores de platino soportados en carbón. Pudo comprobarse que el tamaño de la fase activa aumenta en presencia de promotor sódico. Los catalizadores dopados con sodio se mostraron altamente activos, desplazando la temperatura a la cual se alcanza la conversión del equilibrio termodinámico de la reacción, unos 100°C hacia temperaturas inferiores. Se determinó que la presencia de sodio en el catalizador, disminuía la energía de activación aparente del catalizador monometálico, sugiriendo la participación de alguna especie sódica en la fase activa de la reacción. Por otro lado, se determinó que la presencia de carbonato sódico en el catalizador, ayuda a la retención y movilidad del agua a lo largo de la superficie catalítica, facilitando la llegada a la partícula de platino.

De la misma manera, se encontró una correlación directa entre la carga de promotor alcalino y la actividad catalítica intrínseca del sistema, existiendo un máximo para cargas de promotor próximas al 5% en peso. En este sentido se encontró que un aumento de la concentración de sodio en los catalizadores, provocaba un aumento de la movilidad de agua y de la superficie específica de los catalizadores. Sin embargo, un aumento de la concentración de promotor alcalino provoca también un bloqueo considerable de la fase activa en superficie y un notable sinterizado, que lleva a la pérdida de actividad catalítica. La suma de estos cuatro efectos, resultó en un máximo correspondiente a la carga anteriormente citada.

Por otro lado, se consiguió el desarrollo de catalizadores altamente activos y robustos, manteniéndose activos tras tres ciclos de reacción completos y con una estabilidad aceptable tras más de 100 horas continuas de reacción, mediante el empleo de una síntesis en una única etapa. Se optimizaron los parámetros experimentales, para conseguir una alta dispersión y disponibilidad superficial de la fase activa en dichos catalizadores. De la misma manera, se encontró un efecto promotor de sodio en los catalizadores dopados con carbonato sódico durante la reacción de WGS. Al igual que para los anteriores catalizadores, la presencia de sodio en los sistemas dopados disminuyó la energía de activación aparente de los sistemas catalíticos. El catalizador más prometedor fue testado en condiciones industriales, en las cuales alcanzó el equilibrio termodinámico a 350 °C.

Los catalizadores obtenidos por síntesis en una etapa se mostraron activos, estables y robustos, con prestaciones catalíticas parecidas a los obtenidos por impregnación húmeda incipiente.

Mediante un estudio DRIFTS-MS operando, hemos investigado el papel promotor del sodio en la reacción de WGS en catalizadores de Pt basados en carbones. Los resultados encontrados sobre la caracterización de los catalizadores sugieren que la presencia de sodio altera la interacción entre los sitios Pt y el soporte de carbono. Nuestros datos de IR evidencian que el efecto promotor de Na en la reacción de WGS se origina principalmente en la alteración de la estructura electrónica de las partículas de Pt. Las perturbaciones electrónicas causadas por el sodio en los átomos de Pt probablemente modifiquen su comportamiento químico creando nuevos sitios que favorecen la activación de H_2O , etapa limitante de la reacción de WGS. Finalmente, se encontró que la presencia de sodio disminuye la energía de activación aparente de la reacción de WGS.

6. Referencias bibliográficas.

- [1]. Turner J.A., Science 305 (2004) 972.
- [2]. Mario P, Athanasios GK, Rosaria C, Giovanni P, Energy Env. Science 3 (2010) 279.
- [3]. Chen XB, Shen SH, Guo LJ, Mao SS, Chem. Rev. 110 (2010) 6503.
- [4]. Han SK, Shin HS, Int. J. Hydrog. Energy 29 (2004) 569.
- [5]. Lee MS, Lee JY, Lee D-W, Moon DJ, Lee KY, Int. J. Hydrog. Energy 37 (2012) 11218.
- [6]. Le Valley TL, Richard AR, Fan M, Int. J. Hydrog. Energy 39 (2014) 16983.
- [7]. Air Liquide. Hydrogen energy. 2018. <https://www.airliquide.com/science-new-energies/hydrogen-energy>.
- [8]. The Linde Group. H₂ production. 2018. https://www.thelinde-group.com/en/clean_technology/clean_technology.
- [9]. International Energy Agency (IEA). Technology roadmap: hydrogen and fuel cells. 2015.
- [10]. C.G. Farrell, C.L. Gardner, M. Ternan, J. Pow. Sources 171 (2007) 282.
- [11]. X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. Liu, H. Wang, J. Shen, J. Pow. Sources 165 (2007) 739.
- [12]. Antoniadou M, Sfaelou S, Dracopoulos V, Lianos P, Catal. Commun. 43 (2014) 72.
- [13] Hamann TW, Nat. Mater. 13 (2014) 3.
- [14]. Kim DH, Park DR, Lee, J. Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 4429.
- [15]. Jardim EO, Frances SR, Coloma F, Anderson JA, Albero JS, Escribano AS, J. Colloid Interf. Sci. 443 (2015) 45.
- [16]. Song C, Liu Q, Ji N, Kansha Y, Tsutsumi A, Appl. Energy 154 (2015) 392.
- [17]. Newson E, Truong TB, De Silva N, Fleury A, Ijpelaar R, Stud. Surf Sci. Catal. (2003) 145.

- [18]. Tanaka Y, Toshimasa U, Ryuji K, Kazunari S, Koichi E, Appl. Catal. A: Gen. 242 (2003) 287.
- [19]. Shinde VM, Madras G, Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 13961.
- [20]. Lee JY, Lee DW, Lee KY, Wang Y, Catal. Today 146 (2009) 260.
- [21]. Byron SRJ, Muruganandam L, Murthy SS, Int. J. Chem. React. Eng. (2010) 8.
- [22]. Newsome D.S., Catal. Rev. Sci. Eng. 21 (1980) 275.
- [23]. Huber F., Meland H., Roning M., Venvik H., Holmen A., Top. Catal. 45 (2007) 101.
- [24]. Zale J.M., Löffler D.G., J. Power Sources 111 (2002) 58.
- [25] Santos J.L., Reina T.R., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A., Appl. Catal. B: Env. 201 (2017) 310.
- [26] Santos J.L., Reina T.R., Ivanov I., Penkova A., Ivanova S., Tabakova T., Centeno M.A., Idakiev V., Odriozola J.A., Appl. Catal. A: Gen. 558 (2018) 91.
- [27]. Amenomiya Y., Pleizier G., J. Catal. 76 (1982) 345.
- [28]. Pazmiño J. H., Shekhar M., Williams W. D., Akatay M. C., Miller J.T., Delgass W. N., Ribeiro F. H., J. Catal. 286 (2012) 279.
- [29]. Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., J. Catal. 267 (2009) 57.
- [30]. Zhu X., Shen M., Lobban L.L., Mallinson R.G., J. Catal. 278 (2011) 123.
- [31]. Zhu X.L., Hoang T., Lobban L.L., Mallinson R.G., Catal. Lett. 129 (2009) 135.
- [32]. Pigos J.M., Brooks C.J., Jacobs G., Davis B.H., Appl. Catal., A: Gen 319 (2007) 47.
- [33]. Pigos J.M., Brooks C.J., Jacobs G., Davis B.H., Appl. Catal., A: Gen 328 (2007) 14.
- [34]. Evin H.N., Jacobs G., Ruiz-Martinez J., Graham U.M., Dozier A., Thomas G., Davis B.H., Catal. Lett. 122 (2008) 9.

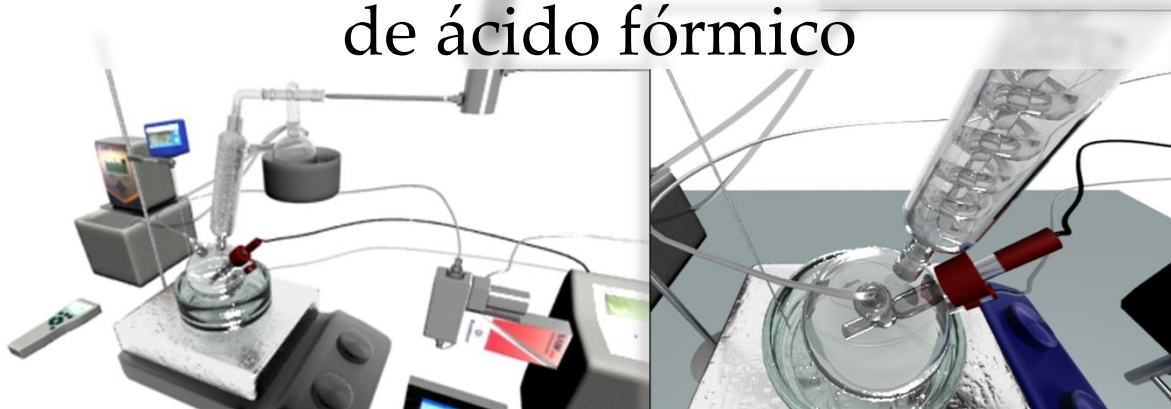
- [35]. Evin H.N., Jacobs G., Ruiz-Martinez J., Thomas G.A., Davis B.H., Catal. Lett. 120 (2008) 166.
- [36]. Zhai Y.P., Pierre D., Si R., Deng W.L., Ferrin P., Nilekar A.U., Peng G.W., Herron J.A., Bell D.C., Saltsburg H., Mavrikakis M., Flytzani-Stephanopoulos M., Science 329 (2010) 1633.
- [37]. Chenu E., Jacobs G., Crawford A.C., Keogh R.A., Patterson P.M., Sparks D.E., Davis B.H., Appl. Catal., B: Env. 59 (2005) 45.
- [38]. Burch R., Goguet A., Meunier F., Appl. Catal. A: Gen. 3 (2011) 409.
- [39]. Zugic B., Bell D.C., Flytzani-Stephanopoulos M., Appl. Catal. B: Env. 144 (2014) 243.
- [40]. Rodriguez-Reinoso, F., Porosity in Carbons: Characterization and Applications, ed. J. W. de Patrick. Edward Arnold, London, (1995) 253.
- [41]. Radovic. L.R. and Rodriguez-Reinoso, F., Chem. Phys. Carb., 25 (1997) 243.
- [42]. Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., Huhnke, R. Renew. Sustain. Energy Rev. 42 (2015) 1055.
- [43]. Shen, Y., Zhao, P., Shao, Q., Ma, D., Takahashi, F., Yoshikawa, K. Appl. Catal. B: Env. 152 (2014) 14.
- [44]. Liu, W.J., Jiang, H., Yu, H.Q. Chem. Rev. 115 (2015) 12251.
- [45]. Liu, W.J., Tian, K., Jiang, H., Zhahg, X.S., Ding, H.S., Yu, H.Q. Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 7849.
- [46]. Richardson, Y., Blin, J., Volle, G.; Motuzas, J., Julbe, A. Appl. Catal. A: Gen. 382 (2010) 22.
- [47]. Richardson, Y., Motuzas, J., Julbe, A., Volle, G., Blin, J. J. Phys. Chem. C 117 (2013) 23812.
- [48]. Yu, S.H., Cui, X.J., Li, L.L., Li, K., Yu, B., Antonietti, M., Cölfen, H. Adv. Mater. 16 (2004) 1636.
- [49] Hasse B., Gläsela J., Kern A.M., Murzin D.Yu., Etzold B.J.M., Catal. Today 249 (2015) 30.
- [50]. Rodríguez-Reinoso F., Carbon 36 (1998) 159.

- [51]. Hao X., Quach L., Korah J., Spieker W.A., Regalbuto J.R., J. Mol. Catal. A: Chem. 219 (2004) 97.
- [52]. Hao X., Barnes S., Regalbuto J.R., J. Catal. 279 (2011) 48.
- [53]. Coloma, F., Sepulveda-Escribano, A., Fierro, J. L. G. and Rodriguez-Reinoso, F., Langmuir, 10 (1994) 750.
- [54]. Buitrago R., Ruiz-Martínez J., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Reinoso F., Catal. Today 180 (2012) 19.
- [55]. Guo Y., Li Y., Cheng F., Wang M., Wang X., Fuel Process. Technol. 110 (2013) 114.
- [56]. Hernández J.O., Choren E.A., Thermochemica Acta, 71 (1983) 265.
- [57]. Pellegrini R., Leofanti G., Agostini G., Bertinetti L., Bertarione S., Groppo E., Zecchina A., Lamberti C., J.Catal. 267 (2009) 40.
- [58]. Tanaka H., Kuriyama M., Ishida Y., Ito S., Kubota T., Miyao T., Naito S., Tomishige K., Kunimori K., Appl. Catal. A: Gen. 343 (2008) 125.
- [59]. Dongil A.B., Pastor-Pérez L., Sepúlveda-Escribano A., Reyes P., Appl. Catal. A: Gen. 505 (2015) 98.
- [60]. Plomp A. J., Su D. S., de Jong K. P., Bitter J. H. J. Phys. Chem. C 113 (2009) 9865.
- [61]. Hammond J.S., Holubka J.W., Devries J.E., Duckie R.A., Corros. Sci. 21 (1981) 239.
- [62]. Tillborg H., Nilsson A., Hernnas B., Martensson N., Palmer R.E., Surf. Sci. 1 (1993) 295.
- [63]. Campbell J.M., Nakamura J., Campbell C.T., J. Catal. 136 (1992) 24.
- [64]. Siriwardene R. V., Cook J. M. J. Colloid Interface Sci. 104 (1985) 250.
- [65]. Lobo L. S., Carabineiro S.A.C., Fuel 183 (2016) 457.
- [66]. Pedrero C., Waku T., Iglesia E., J. Catal. 233 (2005) 242.
- [67]. Bertolini J.C., Delichere P., Massardier J., Surf. Sci. 160 (1985) 531.
- [68]. Garfunkel E.L., Crowell J.E., Somorjai G.A., J. Phys. Chem. 86 (1982) 310.
- [69]. Crowell J.E., Garfunkel E.L., Somorjai G.A., Surf. Sci. 121 (1982) 303.

- [70]. Lang N.D., Holloway S., Norskov J.K., Surf. Sci. 150 (1985) 24.
- [71]. Pirou G., Bonzel H.P., Surf. Sci. 199 (1988) 371.
- [72]. Cybulskis, V.J.; Wang, J.; Pazmiño, J.H.; Ribeiro, F.H.; Delgass, W.N. J. Catal. 339 (2016) 163.
- [73]. Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. Science 301 (2003) 935.
- [74]. Stuart, B.H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications; Wiley & Sons: West Sussex, UK, 2005; ISBN 978-0-470-85428-0.
- [75]. Stangeland, K.; Kalai, D.; Li, H.; Yu, Z. Energy Procedia 105 (2017) 2022.
- [76]. Suzuki T, Inoue K, Watanabe Y. Energy Fuels 2 (1988) 673.
- [77]. Matthew C. Ball, Christine M. Snelling, Alec N. Strachan and Rebecca M. Strachan. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 631.
- [78] Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. Carbon 37 (1999) 1379.
- [79] Oliveira, F.R.; Patel, A.K.; Jaisi, D.P.; Adhikari, S.; Lu, H.; Khanal, S.K. Biores. Technol. 246 (2017) 110.
- [80] Ball, M.C.; Snelling, C.M.; Strachan, A.N.; Strachan, R.M. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 631.
- [81] Lazzarini, A.; Piovano, A.; Pellegrini, R.; Agostini, G.; Rudic, S.; Lamberti, C.; Groppo, E. Phys. Procedia 85 (2016), 20.
- [82] Caglayan, B.S.; Soykal, I.I.; Aksoylu, A.E. Appl. Catal. B Environ. 106 (2011) 540.
- [83] Ding, K.; Gulec, A.; Johnson, A.M.; Schweitzer, N.M.; Stucky, G.D.; Marks, L.D.; Stair, P.C Science 350 (2015) 189.

Capítulo IV

Producción de hidrógeno, mediante deshidrogenación de ácido fórmico



Resumen

La deshidrogenación del ácido fórmico en fase líquida utilizando catalizadores basados en metales nobles permite producir hidrógeno de manera eficiente y libre de CO a temperaturas moderadas, lo que constituye una de las principales vías de estudio para la explotación de sistemas de energía limpia. La mayoría de los estudios publicados sugieren que los catalizadores basados en Pd muestran una alta actividad y selectividad, aunque aún existe controversia sobre la influencia de algunos parámetros de reacción. A lo largo de este capítulo se estudian los factores que se han mostrado relevantes en la reacción, como la influencia del tamaño de partícula de la fase activa, las propiedades texturales y la naturaleza del soporte. El uso de soportes con elevadas superficies específicas condujo a la mejora de la difusión intraparticular y, en consecuencia, a una clara mejora de la actividad catalítica. Además, y dado que la reacción tiene lugar en medio acuoso, el carácter hidrófilo de los catalizadores desempeña un papel fundamental en la reacción. Finalmente, fue posible verificar que los catalizadores a base de carbones hidrófilos, no mostraron procesos de sinterización, ni lixiviado de la fase activa, siendo activos en largos tiempos de reacción.

1. Introducción.

El consumo de energía mundial aumenta progresivamente, lo que requiere una mayor capacidad de generación de energía, una mejor gestión y un alejamiento de los combustibles fósiles no renovables. La instalación de una cadena de suministro de energía sostenible, segura y diversificada es uno de los mayores desafíos que se deben abordar en este siglo.

Hoy en día, la industria y los gobiernos están focalizando su atención en el hidrógeno como candidato para la producción de energía limpia debido a que su oxidación es altamente exotérmica y el único subproducto derivado de su oxidación es agua [1]. A pesar del potencial del hidrógeno, su implantación como futuro vector energético está actualmente limitada por la capacidad de las tecnologías de almacenamiento y por los problemas de seguridad relacionados con su transporte y almacenamiento en condiciones moderadas [2].

El hidrógeno gaseoso es altamente inflamable en presencia de oxígeno y dada su baja densidad, 1 kg de gas hidrógeno ocupa más de 11 m³ a temperatura ambiente y presión atmosférica [3], es necesario el aumento de la presión o la disminución de la temperatura para aumentar su densidad de almacenamiento.

Los métodos tradicionales de almacenamiento implican su compresión a presiones elevadas, entre 200 y 350 bar, para aumentar el volumen de gas almacenado. Estas altas presiones requieren un procesamiento intensivo de energía y tienen riesgos de seguridad, lo que dificulta la aceptación de los usuarios y su implementación en sistemas industriales, derivados de las restricciones de peso y volumen que poseen.

La mayor parte de la investigación relacionada con el almacenamiento de hidrógeno en los últimos años [4-6] se ha centrado para su uso en vehículos dotados con una pila de combustible (FCV). El principal desafío de este tipo de tecnología está soportado sobre la alta exigencia en el tiempo de respuesta de la liberación de hidrógeno, la necesidad de una corriente de hidrógeno de alta pureza libre de contaminantes tipo CO, la integración térmica para la reducción de los problemas de pérdida de calor en todo el sistema integrado en la celda de combustible tipo PEM, sumado a los problemas derivados de la limitación de espacio, volumen y peso que presentan todos los dispositivos móviles.

Durante las últimas dos décadas, se ha realizado un gran esfuerzo científico para resolver este problema. Como ejemplo, las investigaciones actuales están explorando nuevos métodos para almacenar o producir hidrógeno en condiciones más seguras y favorables. Sin embargo, todos estos métodos requieren algún aporte de energía en forma de trabajo, calor o, en algunos casos, el uso de materiales capaces de captar hidrógeno.

Tales demandas estrictas sobre la densidad de almacenamiento de hidrógeno y la integración con la temperatura de su liberación pudieran ser solventadas, al menos parcialmente, por el uso de ácido fórmico como agente de almacenamiento de hidrógeno.

Recientemente, el ácido fórmico, un subproducto importante generado durante el procesamiento de biomasa, se ha sugerido y estudiado como un material de almacenamiento de hidrógeno seguro y conveniente derivado de sus múltiples ventajas [7]. Posee un elevado contenido de hidrógeno volumétrico (4,4% en peso de hidrógeno), es líquido a temperatura ambiente (con una capacidad volumétrica de 53,4 g·l⁻¹ a temperatura y presión atmosférica) facilitando su almacenamiento y transporte a presión atmosférica, es altamente estable y poco nocivo para el medio ambiente [8,9].

Además, la descomposición del ácido fórmico a temperatura ambiente produce principalmente productos gaseosos (H₂/CO₂/CO). Según el departamento de energía de los Estados Unidos, el ácido fórmico es uno de los materiales de almacenamiento de hidrógeno más prometedores y su capacidad volumétrica supera a la de la mayoría de los otros materiales de almacenamiento utilizados en la actualidad [10].

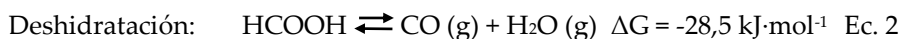
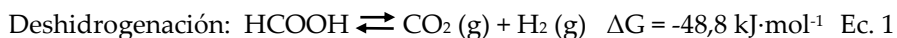
Más importante aún es que, si la producción de ácido fórmico se lleva a cabo en condiciones suaves mediante la conversión de biomasa, se puede completar un ciclo de almacenamiento de hidrógeno neutro en carbono [11].



Figura 1. Ciclo neutro en carbono del almacenamiento de hidrógeno.

El ciclo propuesto puede cerrarse cuando el CO₂ producido durante la deshidrogenación del ácido fórmico se hace reaccionar con un suministro externo de H₂ obtenido mediante tecnologías verdes o respetuosas con el medio ambiente [12], regenerando el ácido fórmico.

El proceso de descomposición de ácido fórmico ha sido extensamente estudiado y han sido propuestas dos vías diferentes a temperatura ambiente: la reacción de deshidrogenación, en donde un mol de ácido fórmico se descompone para formar un mol de CO₂ y un mol de H₂ (Ec. 1), y la reacción de deshidratación, en donde un mol de ácido fórmico se descompone para generar un mol de CO y un mol de agua (Ec. 2).



Por tanto, un proceso selectivo hacia la deshidrogenación es indispensable para la producción de H₂ ultrapuro, sin la ocurrencia de la indeseable reacción de deshidratación, la cual genera CO, agente contaminante que reduce la actividad de los catalizadores y envenenan los electrodos de la celda de combustible.

Es por esto, por lo que la deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido, y específicamente en agua, toma fuerza frente a la deshidrogenación en fase gaseosa, dado que en medio acuoso la reacción de deshidratación se encuentra parcialmente inhibida por la formación de agua según el principio de Lavoisier [13].

Estudios previos han reportado la utilización de catalizadores homogéneos activos para descomponer el ácido fórmico a temperaturas y presiones ambientales. Mostraron resultados prometedores en términos de estabilidad de los catalizadores y selectividad al H₂ y al CO₂, al tiempo que mejoraron significativamente la eficiencia catalítica [14-17]. Sin embargo, la dificultad de la separación de los catalizadores de la mezcla de reacción, su selectividad moderada, su necesidad de disolventes/aditivos orgánicos y, en varios casos, las duras condiciones de reacción [18,19], impiden su escalabilidad para aplicaciones industriales. Un enfoque alternativo y atractivo, es la utilización de catalizadores heterogéneos que pueden lograr una alta actividad catalítica [alta frecuencia de recarga (TOF) y la utilización de una alta relación molar sustrato/metal] a baja temperatura y con alta selectividad hacia H₂ [10, 20].

Uno de los primeros estudios sobre la descomposición del ácido fórmico se publicó en 1957 utilizando alambres de una aleación de Pd-Au como materiales catalíticos [21]. Derivados de este trabajo, una infinidad de estudios posteriores han utilizado nanopartículas de metales nobles soportados en diversos materiales [22-24].

En este sentido, los catalizadores de paladio soportados sobre carbón activo (Pd/C_{activo}) han atraído un interés creciente en la investigación debido a su alto rendimiento para la deshidrogenación de HCOOH. Además, el uso de catalizadores comerciales Pd/C_{activo} (por ejemplo, los de Sigma-Aldrich) se adoptan a menudo como referencia [25].

Ha sido extensamente propuesto que el tamaño de partícula de la fase activa, puede tener una influencia notable en la actividad catalítica. Por lo que la toma del control de los distintos parámetros de síntesis puede ser clave en la generación de sistemas catalíticos altamente activos y selectivos [26-31].

Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de estos catalizadores de Pd/C_{activo} es que se desactivan rápidamente debido al envenenamiento por la adsorción de compuestos en superficie [32]. Por contra, una de las ventajas de estos sistemas catalíticos es que presentan una gran facilidad de reciclaje tras

esta desactivación mediante un simple tratamiento térmico a baja temperatura [33-35]. Otras de las alternativas propuestas frente a la rápida desactivación de estos sistemas catalíticos, pasa por la mejora de las propiedades fisicoquímicas del soporte catalítico, mediante el desarrollo de una mayor superficie específica y volumen de poro, que facilite la mayor captura de estos compuestos desactivantes.

Basados en el mecanismo de reacción propuesto en la bibliografía para la descomposición de ácido fórmico [14-17], en donde las especies formiatos se proponen como intermediarios de reacción, una gran diversidad de trabajos [22,24] han usado mezclas ácido fórmico-formiatos sódico o amónico, para conseguir una mejora significativa de la actividad catalítica.

En los últimos años, los esfuerzos en investigación han ido dirigidos hacia la mejoría de las condiciones experimentales, aunque todavía existen limitaciones en el costo de los componentes, la desactivación del catalizador, la regeneración de subproductos y el control de la cinética de reacción, que las investigaciones actuales intentan abordar.

En este capítulo se ha propuesto el uso de catalizadores basados en Pd como fase activa soportados sobre carbones activos derivados de biomasa residual, como catalizadores activos y selectivos en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido en condiciones suaves. Realizando un estudio exhaustivo de las propiedades fisicoquímicas de los diferentes carbones empleados, para evaluar la influencia que éstas tienen sobre la actividad catalítica. Se buscarán relaciones entre factores que se han propuesto clave en reacción, como el tamaño de partícula, la carga del catalizador, las propiedades fisicoquímicas o el pH de la solución, para cada uno de los diferentes carbones biomásicos empleados.

2. Síntesis de catalizadores.

Como ha sido propuesto en la introducción, las propiedades fisicoquímicas de los soportes catalíticos empleados, tales como la superficie específica, el volumen de poro, la activación superficial y/o la hidrofilia de estos materiales, son de especial relevancia en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido. Por ello, se eligieron como soportes catalíticos, carbones biomásicos con diferentes propiedades texturales y activación superficial. En primer lugar, y como catalizador modelo, se empleó un catalizador industrial, 10% Pd/C_{activo} en polvo, de la casa Alfa Aesar (CAS 44350, Paladio 10% en carbón activo, Tipo 58, estándar, reducido).

Como soporte catalítico, se utilizó un carbón activo comercial DARCO® (Sigma-Aldrich), con porcentaje de microporosidad próximo al 50% y una superficie altamente funcionalizada, lo que le otorga una gran dispersión en medios acuosos. Además de este carbón comercial, se empleó un carbón pirolítico derivado de la pirólisis de celulosa microcristalina comercial, como modelo de biomasa residual (Sigma-Aldrich), sólido mayoritariamente microporoso, y el mismo sólido tratado con ZnCl₂, el cuál presenta una porosidad más abierta. De la misma manera, se tomó un carbón biomásico procedente de la pirólisis de sarmiento de vid desmineralizada (triturada, diámetro de partícula inferior a 1 mm), como biomasa residual real, sólido microporoso y el homólogo tratado con cloruro de zinc, para poder evaluar el efecto de la porosidad del catalizador en la actividad catalítica.

Por último, todos los carbones fueron tratados para aumentar su grado de hidrofilia mediante un tratamiento ácido en una solución de HNO₃ 4 M durante 2 horas, bajo agitación constante y temperatura ambiente. Tras este tratamiento, la funcionalización superficial aumentó considerablemente en los soportes, y con ello su dispersión en medio acuoso. Todos los carbones fueron tamizados por debajo de 100 µm previo a la impregnación de precursores, para aumentar y homogeneizar la superficie de las muestras.

Dado que los metales nobles soportados sobre carbón amorfo se han mostrado altamente activos en esta reacción, se decidió preparar catalizadores basados en paladio soportados sobre los distintos carbones seleccionados.

La síntesis de los catalizadores de Pd se realizó mediante impregnación húmeda incipiente. Se usaron solventes de distinta naturaleza (agua y acetona)

y como precursores se emplearon tres sales de paladio diferentes; acetato de paladio (II) Trímero, Pd₃(AcO)₆ (Johnson Matthey; pureza = 47,14%); nitrato de paladio (II), Pd(NO₃)₂ (Johnson Matthey; pureza 16 %) y cloruro de paladio (II), PdCl₂ (Sigma Aldrich; pureza 99 %). La cantidad necesaria de los precursores se disolvió en un volumen total de 20 mL de la solución adecuada, según fuera el catalizador a sintetizar.

En todos los casos, los catalizadores se prepararon con una carga nominal de 2% en peso del metal reducido. Según el protocolo experimental, 2 g. de carbón seco fueron depositados en un mortero, sobre el cual se goteó 20 mL de la solución de acetona o agua con un contenido $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ M del precursor metálico correspondiente. Posteriormente, los sólidos se llevaron a sequedad a 100 °C durante 2 h. y finalmente se redujeron a 300 °C, en un horno horizontal con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. durante 2 h. con un flujo total de 100 mL/min. de una mezcla de composición nitrógeno/hidrógeno 1:1.

Todos los catalizadores se denominaron con la nomenclatura empleada para cada soporte, descrita en el capítulo I, precedido del símbolo del metal (Pd). Con excepción de la serie de catalizadores sintetizados para la evaluación del tamaño de partícula de la fase activa, en donde se especifica el tipo de precursor metálico empleado, y el solvente usado.

Así, por ejemplo, PdCl₂ agua/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃, hace referencia al catalizador de paladio sintetizado usando cloruro de paladio en agua, depositado sobre un carbón pirolítico generado por la pirólisis en dióxido de carbono de celulosa impregnada en cloruro de zinc y pretratada con ácido nítrico 4 M.

En su defecto si no se especifica ni el tipo de precursor empleado, ni el solvente usado, el precursor utilizado para la síntesis es acetato de paladio trímero y el solvente empleado es acetona.

3. Influencia del tamaño de partícula de paladio.

Uno de los factores clave para el diseño optimizado de catalizadores es el control preciso de las nanopartículas metálicas y su integración con el soporte [36]. Para el estudio de la influencia del tamaño de partícula de la fase activa, se prepararon distintos catalizadores soportados sobre un carbón activo comercial (C_{darco}®) y una carga nominal del 10% en Pd. Se decidió emplear el método de impregnación húmeda incipiente, pero usando dos solventes diferentes, agua y acetona, y tres precursores de paladio distintos. Así, jugando con la solubilidad de los tres precursores metálicos en los distintos solventes, se consiguieron sintetizar una serie de catalizadores con diferentes tamaños de partícula.

De la misma manera, se evaluó la reproducibilidad de la ruta de síntesis, preparando seis catalizadores homólogos soportados, usando acetato de paladio trómero como precursor de paladio y acetona como solvente.

En todos los casos, la ruta de síntesis empleada mostró una buena adaptabilidad con el soporte de carbón, mostrando un anclaje óptimo metal/soporte, fuese cual fuese el precursor metálico empleado.

La carga metálica real en Pd de los sólidos fue determinada mediante análisis ICP-AES, **tabla 1**. En todos los casos los valores son próximos al nominal, indicando un total anclado de la fase activa al soporte.

Los tamaños de partícula, por el contrario, podrían ser diferentes según el tipo de precursor metálico usado [37-41]. Para tener una primera aproximación tanto del tamaño de cristalito de Pd, como de la naturaleza de la fase activa en función del precursor de paladio empleado y el solvente utilizado, se realizó un estudio mediante difracción de rayos x, **figura 1**.

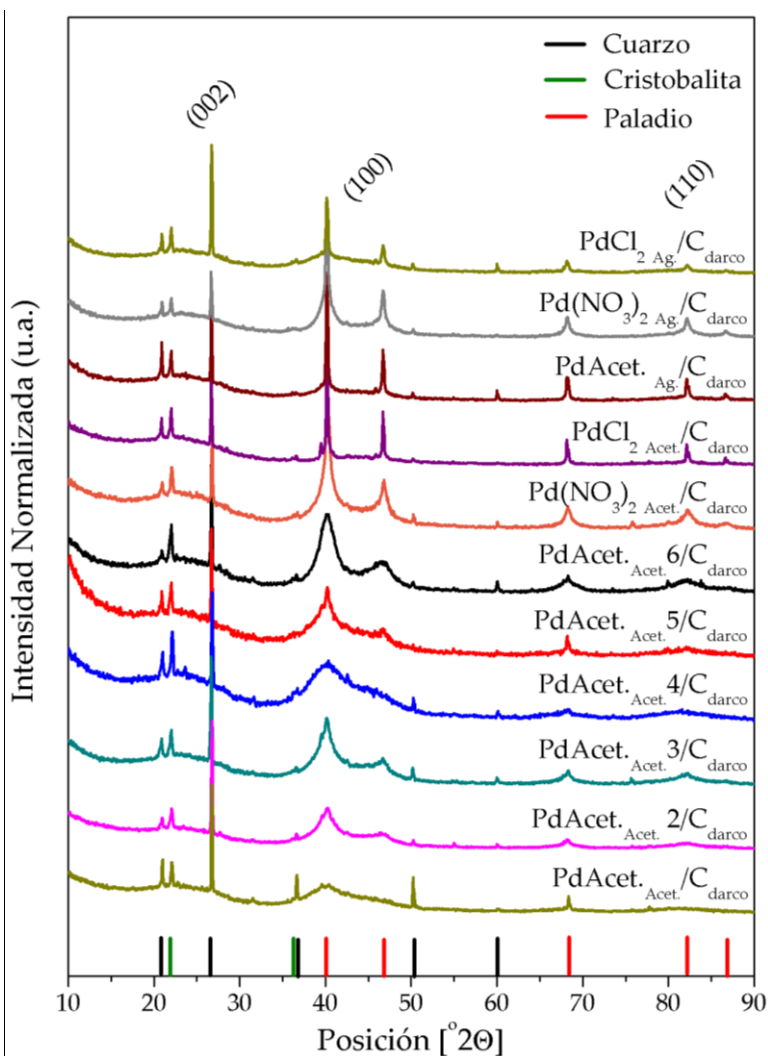


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos x de los catalizadores reducidos en función del precursor y el solvente empleado.

Además de las señales de carbón amorfo ($2\theta = 25^\circ, 44^\circ$ y 80° , respectivamente), para el carbón comercial son visibles también varias reflexiones adscritas a distintas fases de óxido de silicio, como cuarzo y cristobalita, determinadas con anterioridad en el manuscrito. En los difractogramas de los catalizadores reducidos, se observan además varias señales de difracción adscritas a la fase metálica de paladio (cúbico, ICDD 00-004-0784, con difracciones a $2\theta \approx 40,1^\circ, 46,7^\circ, 68,1^\circ, 82,1^\circ$ y $86,6^\circ$ asociado a las familias de planos {111}, {200}, {220}, {311} y {222}, respectivamente), demostrando de esta manera el proceso satisfactorio de la reducción de la fase activa.

Los tamaños promedio del dominio cristalino de Pd en los catalizadores se calcularon usando la ecuación de Debye-Scherrer en la difracción de máxima intensidad, {111}, y los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX, tamaño, dispersión y carga de la fase activa calculados por TEM e ICP.

Muestra	DRX			TEM		ICP
	Paladio	Carbón		Paladio		
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)	Carga metálica (% p.p)
<i>C_{darco}</i>	-	13	1,8	-	-	-
<i>PdCl₂ Ag./C_{darco}</i>	47	12	1,9	6,5 ± 8,5	20,7	11,1±0,2
<i>Pd(NO₃)₂ Ag./C_{darco}</i>	25	12	1,7	12 ± 7,5	12,4	11,3±0,6
<i>PdAcet._{Ag./C_{darco}}</i>	98	13	1,5	17 ± 13	9	11,5±0,3
<i>PdCl₂ Acet./C_{darco}</i>	180	11	1,9	58 ± 40	2,5	9,9±0,2
<i>Pd(NO₃)₂ Acet./C_{darco}</i>	13	13	1,8	8,8 ± 10	16	11,4±0,6
<i>PdAcet._{Acet./C_{darco} 1}</i>	3	12	1,7	2,8 ± 2,7	45,3	10,2±0,5
<i>PdAcet._{Acet./C_{darco} 2}</i>	4,6	12	1,7	5 ± 3	26,4	10,8±0,6
<i>PdAcet._{Acet./C_{darco} 3}</i>	5	12	1,7	4,2 ± 2,7	31,2	10,3±0,6
<i>PdAcet._{Acet./C_{darco} 4}</i>	3,1	12	1,7	3,5 ± 2,5	37,1	9,9±0,5
<i>PdAcet._{Acet./C_{darco} 5}</i>	5,6	12	1,7	5,2 ± 4,2	25,4	10,5±0,5
<i>PdAcet._{Acet./C_{darco} 6}</i>	4,7	12	1,7	6,2 ± 3,2	21,6	10,5±0,3

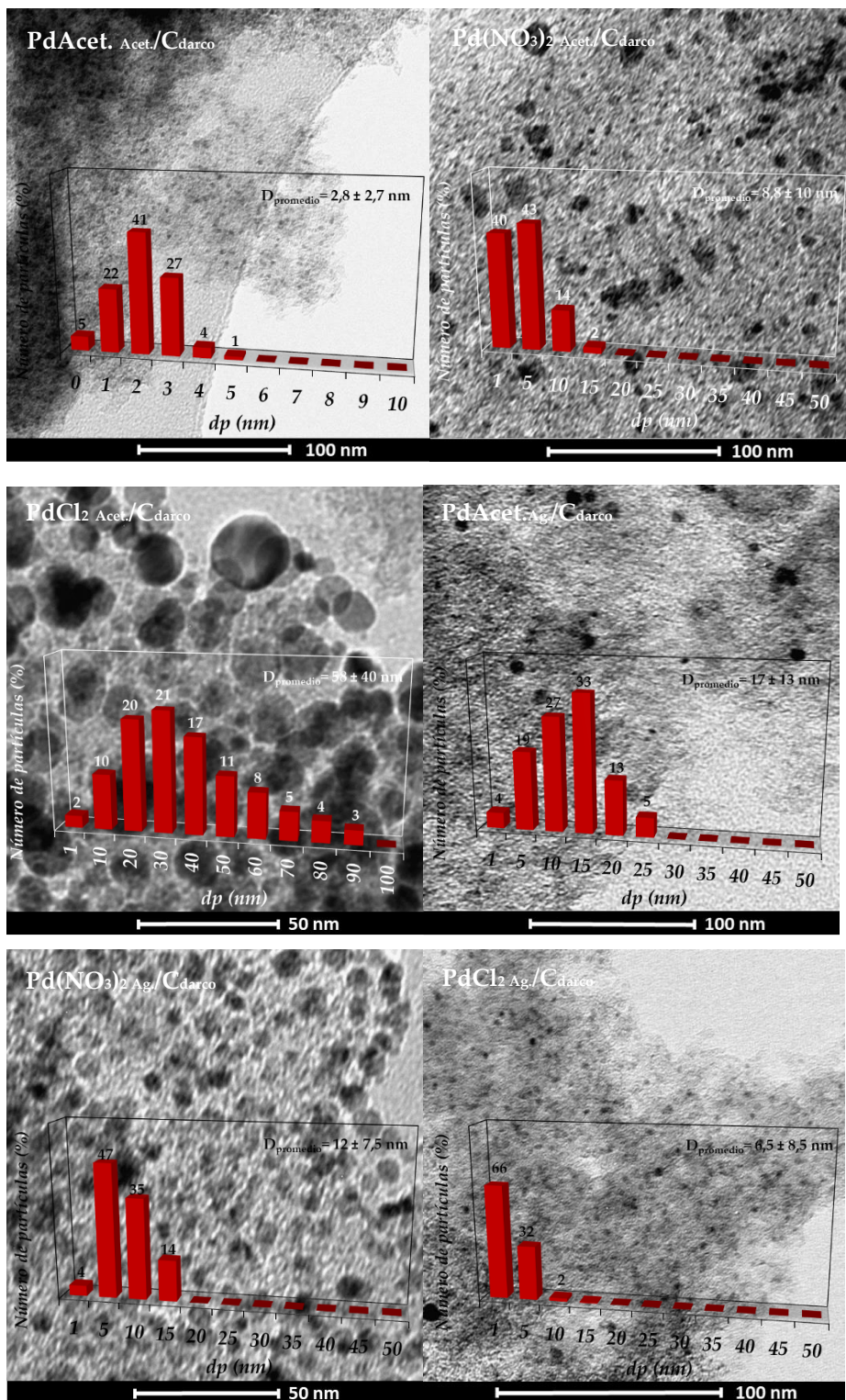
Los resultados mostrados en la **tabla 1** indican que no sólo la naturaleza y las características del metal noble, sino el solvente empleado y su solubilidad en ambos medios, determinaron el tamaño final de las nanopartículas metálicas. En general, los catalizadores preparados por impregnación en base seca de soluciones de acetona dieron como resultado partículas más pequeñas que los catalizadores impregnados en soluciones acuosas, con la excepción del empleo de cloruro de paladio. Para este precursor se obtuvieron tamaños más pequeños cuando la impregnación se realizó en agua. En concreto, el uso de acetato de paladio trímero en acetona, proporcionó los menores tamaños de partícula de la fase activa Pd. Probablemente, esto debe estar asociado con la solubilidad de los distintos precursores usados para las impregnaciones en los dos medios utilizados y el carácter hidrófilo del soporte. El hecho de usar

acetona en lugar de agua, se debe a que se prefirió utilizar el precursor de acetato de paladio por afinidad con el carbón, y este precursor presenta una solubilidad muy baja en agua, mientras que su solubilidad en acetona es elevada. Además, la acetona presenta una menor presión de vapor que el agua, evaporándose con mayor facilidad y disminuyendo el tiempo de la etapa de secado en la impregnación.

Como se puede observar en el diagrama de difracción, para las muestras preparadas con acetato de paladio trómero en acetona, se pudo encontrar distintos tamaños de partícula de la fase activa para seis síntesis equivalentes. Encontrando una variabilidad en los tamaños de partícula promedios de $4,3 \pm 1,2$ nm, lo que da una idea aproximada de la reproducibilidad de la preparación de los distintos sistemas catalíticos. Por otro lado, se observó que el empleo de nitrato de paladio, tanto en acetona como en agua, llevaba hacia la síntesis de catalizadores de tamaño de partícula mayores que cuando se usó acetato de paladio (13 y 25 nm). Por último, el empleo de cloruro de paladio tanto en agua como en acetona, llevó a la formación de catalizadores con los mayores tamaños de partículas de fase activa (47 y 180 nm).

Evidentemente, la evaluación de los valores R y L_c para los catalizadores preparados es aún más complicada debido a las posibles distorsiones inducidas por la presencia de las nanopartículas metálicas. En cualquier caso, las diferencias en los parámetros de red de los catalizadores con respecto a los de los soportes no son significativas y se puede sugerir una cristalinidad similar en todos los materiales.

La **figura 2** muestra algunas micrografías de transmisión electrónica representativas y la distribución de tamaño de partículas metálicas para los catalizadores preparados.



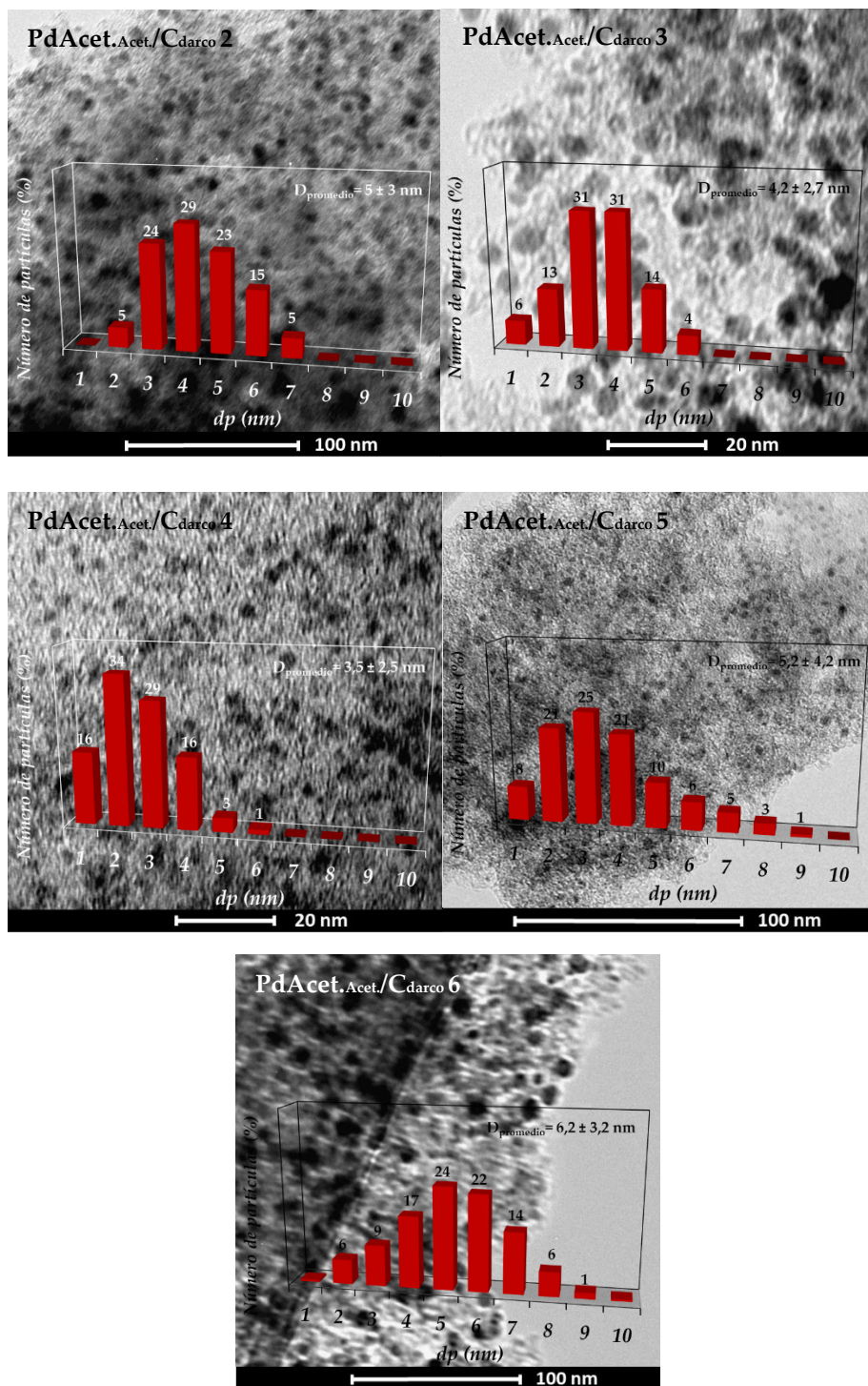


Figura 2. Micrografía TEM y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores.

En todos los casos, se encontró una distribución monomodal del tamaño de partícula, aunque heterogénea, con distribuciones variables dependiendo del catalizador.

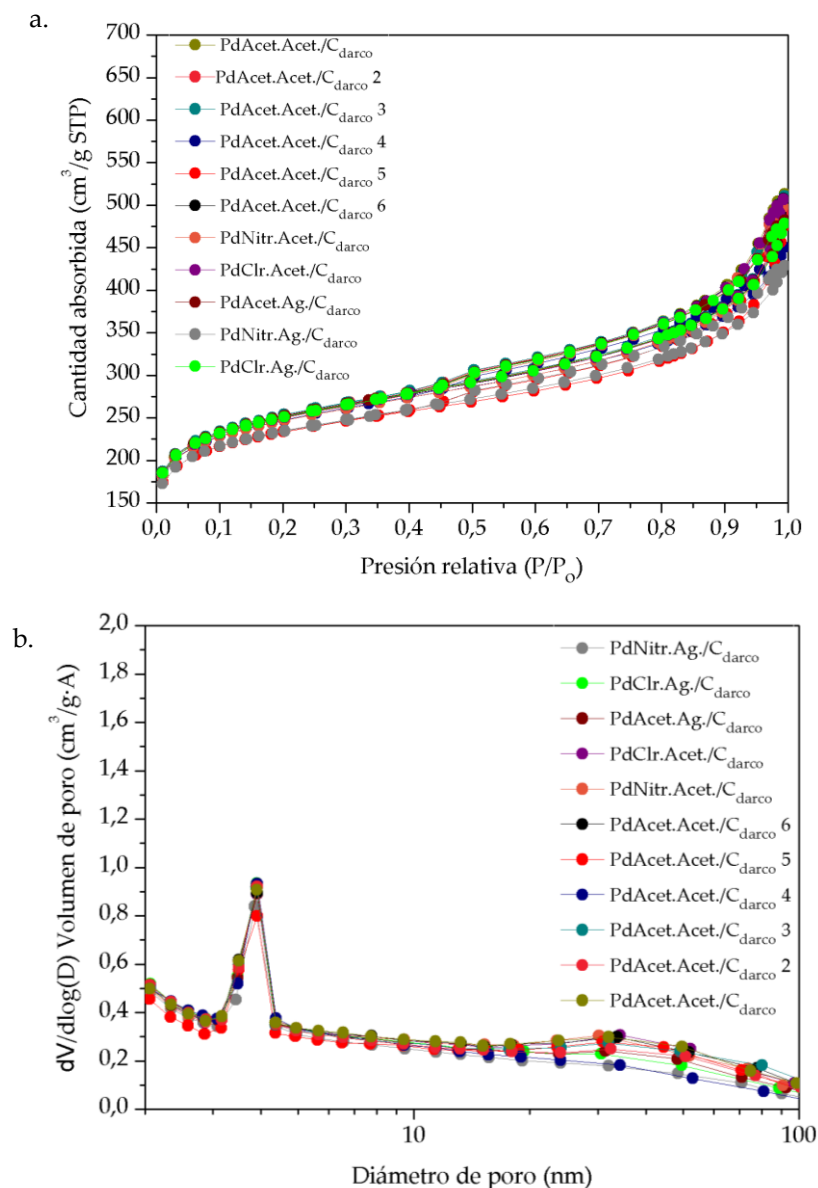
En este sentido, podemos observar que el empleo de cloruro de paladio tanto en agua como en acetona, lleva a la formación de catalizadores con distribuciones de tamaño de partícula muy anchas, lo que indica una elevada heterogeneidad de las partículas de paladio en superficie.

Así mismo, el empleo de nitrato de paladio en acetona, tiene un efecto parecido sobre la heterogeneidad de las partículas metálicas en superficie. Sin embargo, el empleo de agua como solvente al usar nitrato de paladio, lleva a la formación de nanopartículas de paladio de mayor tamaño con una mayor homogeneidad de tamaños de partícula.

Un efecto parecido se encuentra con el uso de acetato de paladio como precursor metálico. Para el empleo de acetato de paladio en agua, se encontraron tamaños de partícula grandes con una elevada heterogeneidad de tamaños en superficie. Sin embargo, cuando se utilizaron soluciones en acetona, el tamaño de partícula disminuyó y aumentó su homogeneidad.

Por todo lo anterior, para la generación de nanopartículas de paladio de tamaño pequeño y elevada homogeneidad de tamaños depositadas sobre carbón mediante este método de síntesis por impregnación, se propone el empleo de acetato de paladio en disoluciones de acetona. Este método fue el seleccionado para preparar todos los demás catalizadores de Pd que serán usado en este capítulo.

Las isotermas de absorción y desorción de nitrógeno a 77 K de todos los catalizadores se muestra en la **figura 3a**.



Como ya se vio en el capítulo anterior, los sólidos soportados sobre carbón comercial activado Darco® presentan isotermas tipo II, características de sólidos micro/mesoporosos. Todos los catalizadores presentan propiedades texturales similares.

Independientemente del precursor y del solvente empleado, la impregnación de la fase activa tras reducción, no altera significativamente las propiedades texturales del soporte de partida. Así, los catalizadores muestran un volumen y un diámetro de poro similar al del soporte de partida, y una disminución de la superficie específica S_{BET} y la superficie externa. Este hecho, podría indicar que el depósito de la fase activa metálica se ha realizado preferentemente en la superficie, bloqueando parcialmente la porosidad.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

<i>Catalizador</i>	S_{BET} (m ² /g)	S_{externa} (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>C_{darco}</i>	968	453	53	0,541	3,06
<i>PdCl₂ Ag./C_{darco}</i>	933	457	51	0,594	3,24
<i>Pd(NO₃)₂ Ag./C_{darco}</i>	811	379	53,3	0,452	3,06
<i>PdAcet._{Ag.}/C_{darco}</i>	869	406	53,3	0,519	3,15
<i>PdCl₂ Acet./C_{darco}</i>	865	405	53,2	0,559	3,22
<i>Pd(NO₃)₂ Acet./C_{darco}</i>	853	401	53	0,548	3,23
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 1</i>	863	405	53,2	0,572	3,24
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 2</i>	869	404	53,5	0,530	3,15
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 3</i>	874	424	51,5	0,563	3,20
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 4</i>	851	407	52,2	0,475	3,02
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 5</i>	805	377	53,2	0,522	3,17
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 6</i>	864	404	53,2	0,563	3,24

La distribución del tamaño promedio de los poros tampoco muestra cambios significativos, mostrando un máximo a 3-4 nm. de diámetro promedio.

Por otra parte, los catalizadores sintetizados para evaluar la reproducibilidad del método de síntesis muestran volúmenes de poro promedios situados entre $0,537 \pm 0,06$ cm³/g y diámetros de poros promedios de $3,17 \pm 0,07$ nm. De esta manera, podemos asegurar que una mayor heterogeneidad u homogeneidad de los tamaños de partícula de la fase activa no altera significativamente las propiedades texturales de los sólidos generados, estando todos los valores dentro del error experimental de la medida. Quedando en todo momento la fase activa disponible en la superficie del soporte, como lo demuestra el TEM y como se ha reportado previamente [42].

3.1. Actividad catalítica.

La actividad catalítica para la deshidrogenación de ácido fórmico se midió en base a la producción de H_2 y de CO_2 en mL/min con respecto al tiempo de reacción. En la **figura 4**, se muestra como ejemplo la curva del flujo producido de H_2 y de CO_2 para el catalizador PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 2, con respecto al tiempo.

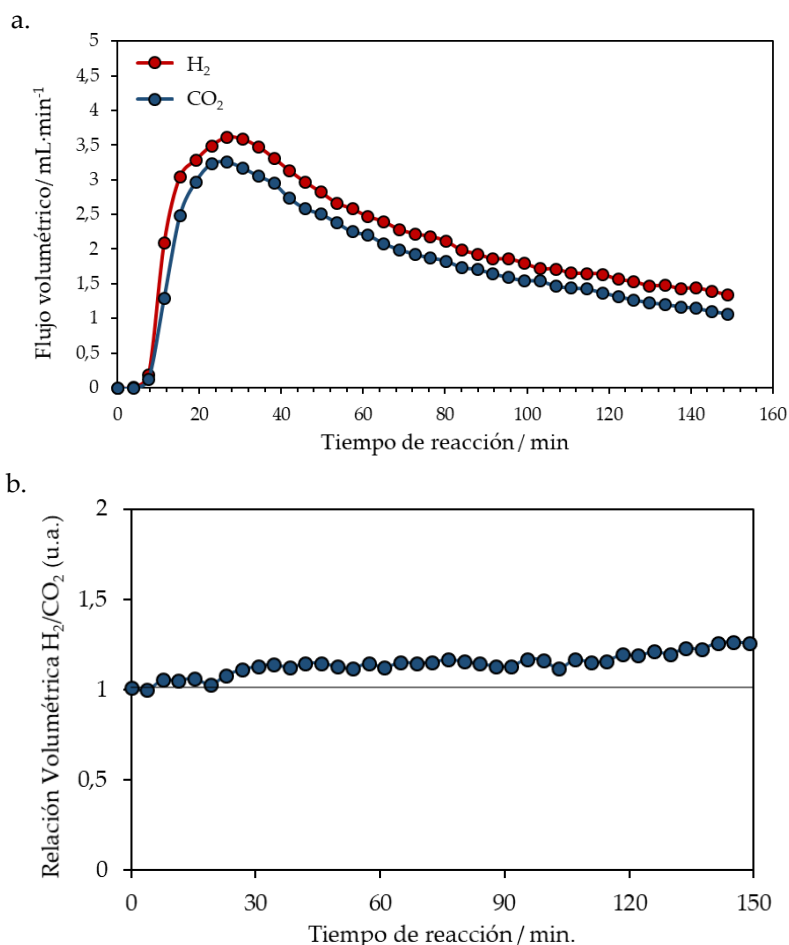


Figura 4.a. Flujo volumétrico de H_2 y CO_2 y b. Relación volumétrica H_2/CO_2 para la descomposición de ácido fórmico sobre el catalizador PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 2.

Aunque podría parecer que ambas curvas presentan un pequeño período de inducción proponiendo un período de activación del catalizador, esto no es más que el tiempo transcurrido desde que comienza la reacción hasta la llegada de ambos gases al detector en el sistema de medida. Tras este período de retardo la velocidad específica de producción de ambos gases se incrementa

con el tiempo, haciendo tope a unos 30 minutos de reacción, tras esto la velocidad de producción disminuye continuamente. Como se muestra en la **figura 4b**, la relación volumétrica H_2/CO_2 es próxima a 1 en todo el intervalo de medida, este mismo hecho se encontró para todos los catalizadores probados en esta reacción. Además, el hecho de no encontrar CO en ninguno de los catalizadores probados, sugiere una elevada selectividad de estos sistemas catalíticos para la reacción de deshidrogenación frente a la reacción de deshidratación.

La suma de la integral bajo ambas curvas nos daría el volumen acumulativo total para el proceso de descomposición en cada ensayo. De esta manera, las curvas acumulativas de la producción volumétrica para cada catalizador en función del tamaño de partícula se muestran en la **figura 5**.

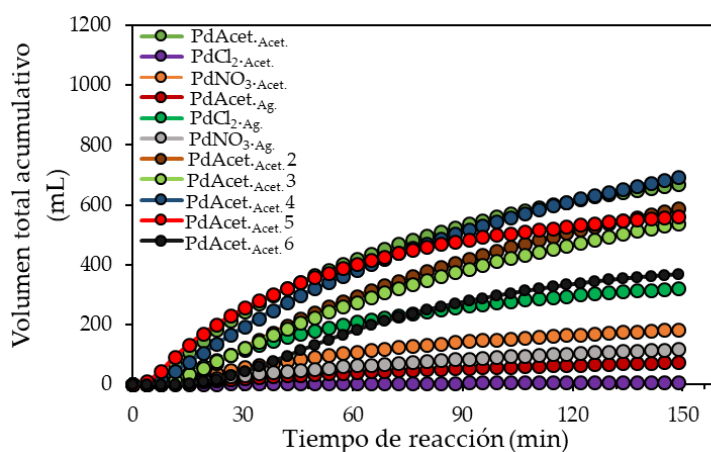


Figura 5. Producción total acumulativa de H_2 y CO_2 en función del tamaño de partícula de la fase activa.

El volumen de gas total (H_2+CO_2) producido con respecto al tiempo mostró que la actividad catalítica medida en términos de producción volumétrica aumentaba con la disminución del tamaño de partícula de la fase activa.

Para realizar un análisis más detallado al respecto, se calculó la actividad catalítica en términos de TOF para cada uno de los catalizadores sintetizados en función del tamaño de partícula, y los datos obtenidos se muestran en la **figura 6**.

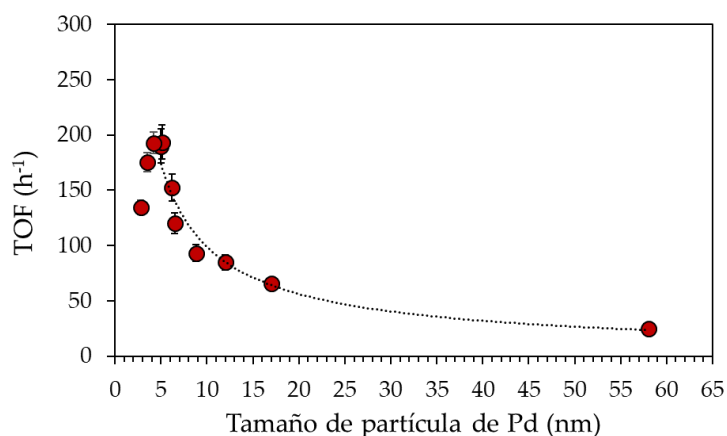


Figura 6. TOF para el tamaño de partícula de la fase activa.

Se ha observado a menudo que las muestras de catalizadores que tienen la misma composición cualitativa (por ejemplo, paladio sobre carbón) pero que difieren en el modo de preparación, muestran diferencias notables en el comportamiento catalítico, basados en la absorción del reactivo a la fase activa, incluso si se tienen en cuenta las diferencias en la superficie activa. [37-41]

Los diferentes métodos de preparación, generalmente, producirán catalizadores que difieren en el tamaño, la distribución y forma de los cristales de la fase metálica.

Ha sido extensamente reportado con anterioridad que el tamaño de partícula de la fase activa tiene una importancia determinante sobre la actividad catalítica para la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico [43,44].

Estos datos implican que existe un tamaño de partícula óptimo de paladio hacia la deshidrogenación de HCOOH en solución acuosa. La **Fig. 6** presenta la dependencia del TOF del tamaño de partícula de paladio, que muestra claramente que el tamaño de nanopartícula de paladio tiene un efecto marcado en el rendimiento de reacción de un catalizador. La relación de tipo volcano sugiere que controlar el tamaño de partícula de Pd es de una importancia primordial para mejorar la actividad catalítica. Navlani-García y sus colaboradores también observaron una dependencia similar de tipo volcano del tamaño de partícula de paladio en el TOF, e informaron que el tamaño óptimo de partícula es de aproximadamente 3,9 nm [45], Hyo-jin Jeon y cols. [46] encontraron la misma dependencia para el tamaño de partícula con un tamaño óptimo de partícula ligeramente superior ($5,2 \pm 0,9$ nm) obtenido por

la inmovilización de nanopartículas de paladio. De acuerdo con Hyo-jin Jeon, en nuestro estudio el tamaño de partícula óptimo encontrado fue similar al propuesto en sus estudios (5 ± 3 nm) obtenido por impregnación húmeda incipiente.

Un estudio teórico realizado por el Yudanov y cols. mostró que la fracción de átomos de baja coordinación crece rápidamente cuando disminuye el tamaño de partícula de paladio [47].

Sin embargo, es más difícil explicar el rango óptimo del tamaño de partícula y el efecto negativo del tamaño muy pequeño de partículas en el rendimiento de paladio hacia la deshidrogenación de HCOOH.

Este efecto ha sido explicado con anterioridad, aunque con un alcance más restringido, realizado por Navlani-García sobre catalizadores Pd/C con distinto tamaño de partícula de fase activa [45]. Los puntos principales en los que nuestro estudio difiere del de Navlani-García es que cubre tamaños de partícula superiores a 6 nm, donde la fracción de átomos de alta y baja coordinación se modifica, y permite obtener diferencias entre la disposición de los vecinos más cercanos, pudiendo diferenciar entre las caras mayoritariamente expuestas en las estructuras tipo *fcc* {111} y {200} como en el caso del paladio.

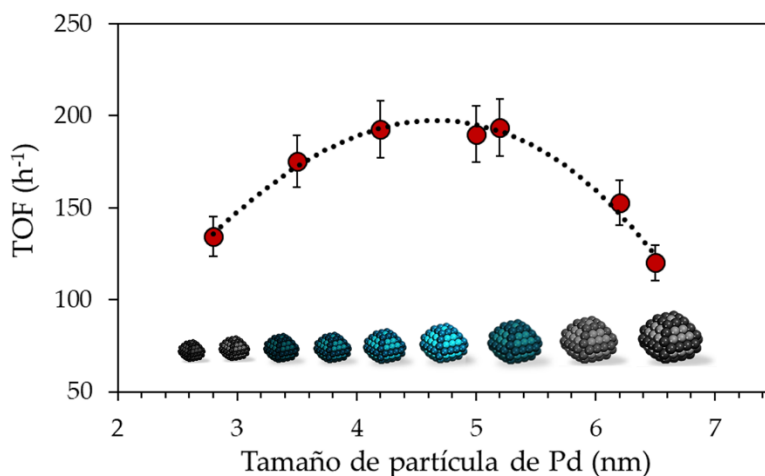


Figura 7. TOF calculado para el tamaño de partícula de la fase activa entre 2,8 y 7 nm.

La relación de tipo volcano encontrada entre la actividad catalítica y el tamaño de partícula de los catalizadores Pd/C_{activo} obtenidos, podría explicarse mediante la relación relativa de átomos de defecto con baja coordinación LC (del inglés low coordination; presentes en los bordes y esquinas) y los átomos de alta coordinación HC (del inglés high coordination; que conforman las terrazas de las nanopartículas) con respecto al número total de átomos superficiales. Es bien sabido que las nanopartículas más pequeñas que poseen mayor área superficial, tienen una mayor proporción superficial de átomos de baja coordinación, mientras que las más grandes poseen más átomos superficiales de terraza, **Figura 8.** [48]

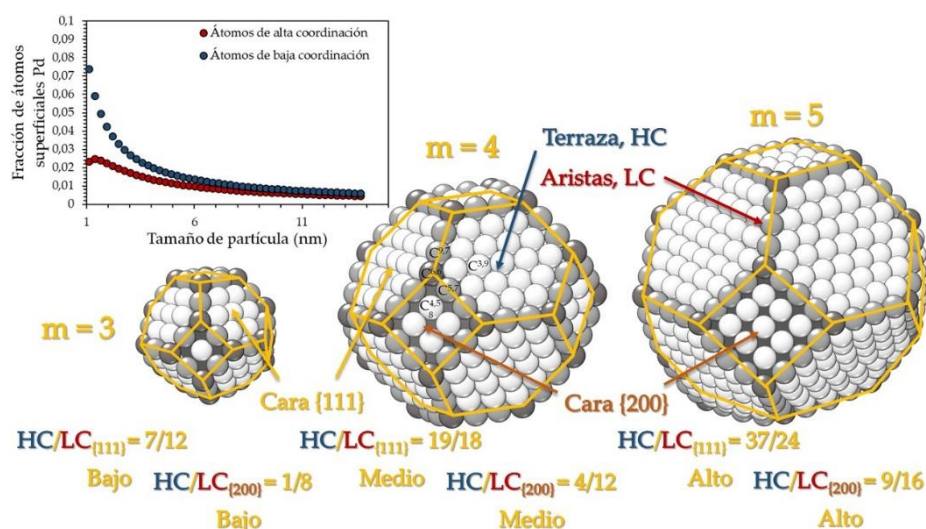


Figura 8. Esquema ilustrativo de los átomos de baja y alta coordinación en función del tamaño de la nanopartícula.

Esta relación tipo volcano entre el tamaño de las nanopartículas de paladio y el rendimiento catalítico también se ha encontrado en diferentes reacciones catalíticas. Gao y cols. [49] encontraron que había un tamaño óptimo de las nanopartículas de paladio para la reducción electrocatalítica de CO₂, que oscilaba entre 3,7 y 4,5 nm de diámetro promedio. Zhou y sus colaboradores informaron que la actividad específica de la superficie en la reducción electroquímica del oxígeno mostraba una curva tipo volcano con los valores máximos entre 5,0 y 6,0 nm entre el rango investigado de 2,7 a 8,7 nm. [50] Lee y cols. [51] prepararon nanopartículas de Pd con un tamaño controlado de 2,7 a 9,0 nm y encontraron que las nanopartículas de paladio comprendidas entre 5 y 7 nm eran las más favorables para la electrooxidación con ácido fórmico.

A pesar de las abundantes investigaciones que tratan el efecto del tamaño de las nanopartículas de paladio para diferentes aplicaciones catalíticas, bajo nuestro conocimiento este efecto apenas se ha reportado para la producción de hidrógeno a partir del ácido fórmico. En este sentido, el mal comportamiento catalítico de las nanopartículas de paladio excesivamente pequeñas en la descomposición del ácido fórmico ha sido notificado por Tedsree, [44] mientras que Zhou y colaboradores [43] indicaron que un sistema catalítico basado en Pd/C_{activo} con nanopartículas de paladio superiores a 4 nm mostró una baja actividad catalítica incluso cuando la reacción se realizó a alta temperatura (90 °C).

Navlani-García y cols. [45] encontraron que existía un tamaño óptimo de nanopartículas de Pd depositadas sobre carbón próximo a los 4 nm de diámetro promedio, entre un rango de estudio de 2,7 y 5,5 nm. Bajo nuestro conocimiento tamaños de partícula superiores a 15 nm no han sido estudiados con anterioridad.

Los 7 catalizadores generados con distintos tamaños promedios de paladio soportados sobre carbón activo nos servirán para profundizar en el estudio sobre la sensibilidad a la estructura del paladio de la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico. De acuerdo con la observación de micrografías de TEM, está claro que las nanopartículas preparadas son bastante equidimensionales (aunque el control preciso de la morfología de las nanopartículas soportadas no se puede lograr de manera experimental), lo que nos permite representar las partículas de paladio como cuboctaedros truncados regulares.

Asumiendo por tanto que las nanopartículas de paladio son de forma cuboctaédrica truncada con una estructura compacta cerrada en este rango de tamaño, podemos adoptar el modelo propuesto por R. Van Hardevels y cols. para este tipo de nanopartículas. [52] También se debe mencionar que para el cálculo de los parámetros geométricos se usaron los diámetros promedios obtenidos del análisis TEM.

En primer lugar, el número total de átomos de paladio en una nanopartícula (N_T) se relaciona con el tamaño de la misma, según la siguiente expresión, ecuación 3, donde d_{sph} es el diámetro promedio de los cristallitos de Pd obtenidos del análisis de TEM y d_{at} es el diámetro atómico de paladio, 0,274 nm:

$$d_{\text{sph}} = 1,105 d_{\text{at}} N_T^{1/3} \quad \text{Ec. 3}$$

El número total de los átomos de paladio de la nanopartícula, N_T , que viene definido como la suma de átomos superficiales (N_S) y átomos de la masa (N_B), están dados por las ecuaciones 5 y 6 en función de la longitud del borde de la partícula, m , para valores de m superiores a 3.

$$N_T = 16 m^3 - 33m^2 + 24m - 6 \quad \text{Ec. 4}$$

$$N_S = 30 m^2 - 60m + 32 \quad \text{Ec. 5}$$

$$N_B = 16 m^3 - 63m^2 + 84m - 28 \quad \text{Ec. 6}$$

Siguiendo el modelo aplicado por R. Van Hardevels y cols. es relativamente sencillo calcular el número de átomos de alta coordinación (N_{HS} , como átomos de las caras en general) pudiendo posteriormente discernir entre todas las caras {111} y {200}, del cuboctaedro truncado, considerando los átomos en posición $C_{4,5,8}$, $C_{5,7}$ y $C_{6,6}$, los que están implicados en la formación de las caras {200} y $C_{6,6}$, $C_{5,7}$, $C_{9,7}$ y $C_{3,9}$, los correspondientes para las caras {111}. Y los de los sitios de baja coordinación (N_{LS} , los átomos de los bordes y las esquinas), **figura 8**, también se calcularon de acuerdo con la ecuación 7 y 10, respectivamente.

$$N_{HS} = 6(m - 2)^2 + 12(m - 2) + 8(m^3 - 9m + 7) + 24(m - 2) + 24 \quad \text{Ec. 7}$$

$$N_{\{100\}} = 6(m - 2)^2 + 24(m - 2) + 24 \quad \text{Ec. 8}$$

$$N_{\{111\}} = 8(m^3 - 9m + 7) + 12(m - 2) + 24(m - 2) + 24 \quad \text{Ec. 9}$$

$$N_{LS} = 24(m - 2) + 12(m - 2) + 24 \quad \text{Ec. 10}$$

Estos parámetros geométricos, junto con los valores de TOF calculados sobre la base de los átomos superficiales totales (N_S) y los sitios de distinto número de coordinación tanto de baja coordinación (N_{LS}) como de alta coordinación (N_{HS}), difiriendo entre ambas caras preferentemente expuestas en este tipo de metales, {111} y {200} se enumeran en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Parámetros geométricos y valores de TOF calculados en base a los átomos N_{111}, N_{100} y N_{LS}.

<i>Catalizador</i>	Tamaño partícula (TEM,nm)	TOF (h ⁻¹)	N _T	N _S	N _{HS}	N _{200}	N _{111}	N _{LS}	TOF ({111}) (h ⁻¹)	TOF ({200}) (h ⁻¹)	TOF (N _{LS}) (h ⁻¹)
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 1</i>	2,8 ± 2,7	135	791	184	411	105	306	111	348	1013	959
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 4</i>	3,5 ± 2,5	175	1544	287	641	161	480	140	564	1681	1928
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 3</i>	4,2 ± 2,7	193	2669	412	922	228	694	170	741	2256	3022
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 2</i>	5 ± 3	190	4503	583	1305	319	986	205	868	2682	4179
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 5</i>	5,2 ± 4,2	194	5066	630	1411	344	1067	213	919	2851	4597
<i>PdAcet._{Acet.}/C_{darco} 6</i>	6,2 ± 3,2	153	8587	894	2004	482	1522	257	861	2718	5098
<i>PdCl₂ Ag./C_{darco}</i>	6,5 ± 8,5	120	9895	983	2202	528	1674	270	711	2253	4404
<i>Pd(NO₃)₂ Acet./C_{darco}</i>	8,8 ± 10	93	24553	1795	4030	945	3085	372	741	2419	6144
<i>Pd(NO₃)₂ Ag./C_{darco}</i>	12 ± 7,5	85	62259	3328	7482	1715	5767	516	916	3082	10243
<i>PdAcet._{Ag.}/C_{darco}</i>	17 ± 13	66	177014	6654	14991	3348	11643	746	999	3473	15589
<i>PdCl₂ Acet./C_{darco}</i>	58 ± 40	25	7029840	76479	173791	35370	138421	2728	1249	4888	63379

Hay que tener en consideración que la carga metálica real calculada por ICP, **Tabla 1** y la cantidad de hidrógeno producido después de 2,5 h de reacción a 50 °C se consideró para el cálculo de los valores de TOF. Como se determinó, la proporción relativa de átomos de baja coordinación y alta coordinación depende del tamaño de las nanopartículas de Pd.

Si todos los átomos de la superficie de las nanopartículas de Pd actúan catalíticamente con la misma actividad específica para la producción de hidrógeno a partir del ácido fórmico, se espera que los valores de TOF calculados sobre la base de los átomos de la superficie sean independientes de los tamaños de las partículas de Pd. Sin embargo, se encontró que el TOF disminuyó en casi un 40% dentro del intervalo de tamaños de partícula entre 2 y 7 nm, como se muestra en la **figura 7**.

En este sentido, el TOF calculado sobre la base de los átomos de baja coordinación o esquinas y aristas y los de alta coordinación o caras preferenciales se representa en función del tamaño de nanopartícula de paladio (**Figura 9**).

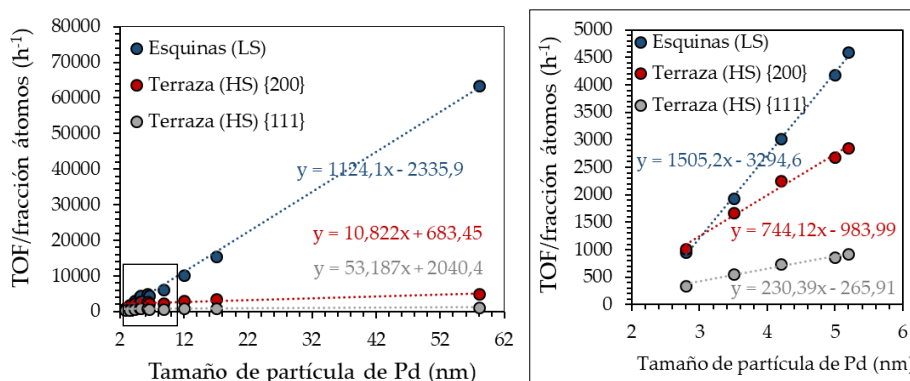


Figura 9. TOF calculado en función de la fracción de átomos de baja (LS, esquinas) y alta coordinación (HS, terraza) para el tamaño de partícula **a.** entre 2 y 62 nm y **b.** entre 2 y 6 nm.

Se puede ver claramente que el TOF para los átomos situados en las esquinas y las aristas, o de baja coordinación dependen fuertemente del tamaño de particular, con una pendiente de 1124,1, mientras que el TOF encontrado para

los átomos presentes en las caras o terrazas, o los átomos de alta coordinación se encontró una dependencia más suave, con pendientes del 10,8 para los átomos situados en la cara {200} y de 53,187 para los situados en la cara {111}. Se pudo comprobar como de manera general los átomos de alta coordinación no mostraron una fuerte dependencia del tamaño de partícula para la deshidrogenación de ácido fórmico.

Con esta primera aproximación, se puede considerar que la reacción de deshidrogenación del ácido fórmico se considera sensible a la estructura, estando los átomos de paladio situados en las esquinas y aristas como especies activas claves frente a los átomos de alta coordinación, situados en las terrazas o sitios de defecto.

Buscando posibles diferencias entre los átomos de alta coordinación, diferenciando entre átomos situados en las caras {111} y las caras {200}, se encontró una tendencia en función del tamaño de partícula de paladio, **figura 9**.

Para tamaños de partícula inferiores a 6 nm, el TOF encontrado para los átomos situados en la cara {200} varía de manera más pronunciada con el tamaño de partícula que el TOF calculado para los átomos de la cara {111}, pudiendo esto sugerir que, de ambas caras preferenciales expuestas, la reacción transcurre preferentemente sobre la cara {200} cuando el tamaño de partícula de la fase activa es pequeño.

Esto se debe a que, para tamaños de partícula pequeños la proporción de átomos de coordinación alta (considerados los sitios activos de la nanopartícula), entre las caras {111} y {200} es elevada. Es decir, para tamaños de partículas pequeños el número de átomos de coordinación alta, es mayor en la cara {200} que en la cara {111}, con lo cual la actividad catalítica se desarrollará preferentemente en esta cara.

Sin embargo, para tamaños de partícula superiores, esta proporción cae considerablemente, encontrándose una menor pendiente para el ajuste de los valores de TOF en la cara {200}, sugiriendo que la reacción ocurre preferentemente en la cara {111}, **figura 10**.

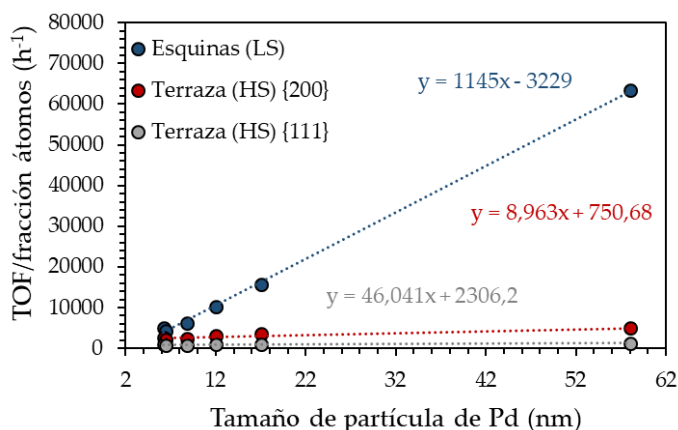


Figura 10. TOF normalizado para los átomos de baja coordinación LS, y los átomos de alta coordinación HS, situados en las caras {100} y {111} en función del tamaño de partícula para diámetros superiores a 6 nm.

Es decir, para tamaños de partícula elevados, hay más átomos de coordinación alta en la cara {111}, que en la cara {200}, por lo que en estos casos la actividad catalítica dependerá más fuertemente de la cara {111} que, de la cara {200}.

Siendo la reacción siempre más selectiva hacia los átomos situados en las esquinas y en las aristas, que los situados en las terrazas.

De esta manera y como fue propuesto con anterioridad en la bibliografía, [45] se demostró que la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido es sensible a la forma, en contraposición a lo encontrado por Junjie Li y cols. [53], quienes reportaron que todos los átomos de paladio superficiales independiente de la posición ocupada eran igual de activos en reacción.

4. Influencia de la carga metálica.

Otro efecto importante para la actividad catalítica es el de la carga metálica. Aunque en la literatura se ha extendido para la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico el empleo de catalizadores basados en paladio depositados sobre carbón activo con una carga próxima al 10% en peso, [54, 55], no son pocos los estudios en donde se han empleado cargas metálicas inferiores, el 1% [56, 57], el 5% [58, 59] y el 6,5% [60]. Sin embargo, y aunque a lo largo de todos los trabajos reportados se han empleado distintas cargas metálicas, el estudio de la influencia de la carga metálica no tiene precedentes bajo nuestro conocimiento. Por lo que, para poder evaluar la influencia de la naturaleza del soporte de carbón de manera aislada, se prepararon catalizadores Pd/C_{activo} soportados sobre un carbón activo comercial (Darco®), fijando el tamaño de partícula de paladio dentro del intervalo de trabajo estudiado con anterioridad ($\approx 3\text{-}7$ nm). En todos los casos, se consiguió una adaptabilidad del método de síntesis para la generación de catalizadores heterogéneos soportados sobre carbón, con cargas reales medidas mediante ICP bastante próximas a las cargas nominales, **tabla 4**. No hay una gran dispersión de valores para la carga metálica real de Pd con respecto a la teórica, lo que indica un buen anclaje de la fase activa al soporte, incluso a cargas metálicas muy elevadas. Cabría esperar que un aumento considerable de la carga metálica pudiera resultar en un aumento del tamaño de partícula de la fase activa, sin embargo se ha conseguido mantenerlos en los tamaños deseado. Los diagramas de difracción de los rayos X de los catalizadores preparados se muestran en la **figura 11**.

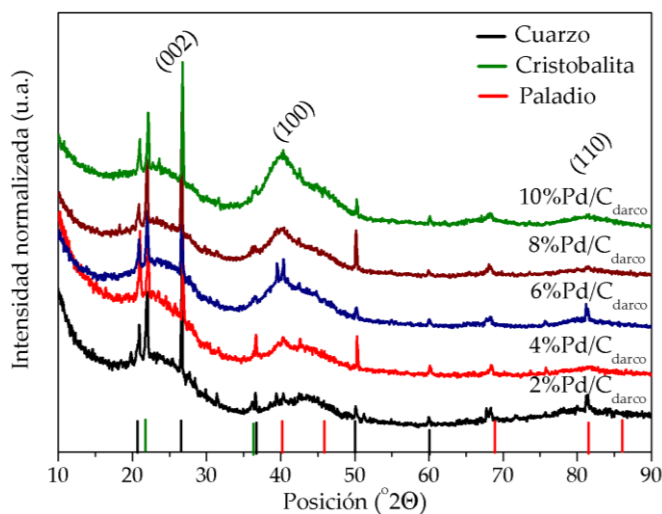


Figura 11. Diagramas de difracción de rayos x de los catalizadores reducidos en función de la carga de la fase activa.

Además de las señales de carbón, y de óxido de silicio, cuarzo y cristobalita, características de carbón darco, se observan en todos los casos la fase metálica de paladio.

Como se puede observar, un aumento en la carga metálica provoca un aumento en la intensidad de los picos de difracción de paladio. Si bien dar un resultado fiable del tamaño promedio de cristalito es bastante complejo dado el solapamiento de los picos de difracción {111} del paladio metálico y {100} del carbón activo, se estimaron los valores de cristalito promedio aplicando la ecuación de Debye-Scherrer, **Tabla 4**, encontrando una variabilidad en los tamaños de partícula de entre 3 y 7,5 nm.

Tabla 4. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX, tamaño, dispersión y carga de la fase activa calculados por TEM e ICP.

<i>Catalizador</i>	DRX	TEM		ICP
	Paladio	Paladio		
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)	Carga metálica (% p.p)
2% Pd/C_{darco}	3,1	3 ± 1,4	42,7	2 ± 0,1
4% Pd/C_{darco}	7,5	7,4 ± 3,6	18,5	4,2 ± 0,2
6% Pd/C_{darco}	4,5	4,6 ± 3,2	28,6	6,5 ± 0,3
8% Pd/C_{darco}	5,9	6,1 ± 4	21,9	7,8 ± 0,3
10% Pd/C_{darco}	3	2,8 ± 2,7	45,3	10,2 ± 0,5

Los resultados mostrados en la **tabla 4** indican que no existe una linealidad entre el tamaño de cristalito promedio de la fase activa y la carga metálica del catalizador.

Los tamaños de partícula de la fase activa fueron también determinados mediante microscopía de transmisión electrónica. La **figura 12** muestra algunas micrografías representativas y la distribución de tamaño de partículas metálicas para los catalizadores preparados.

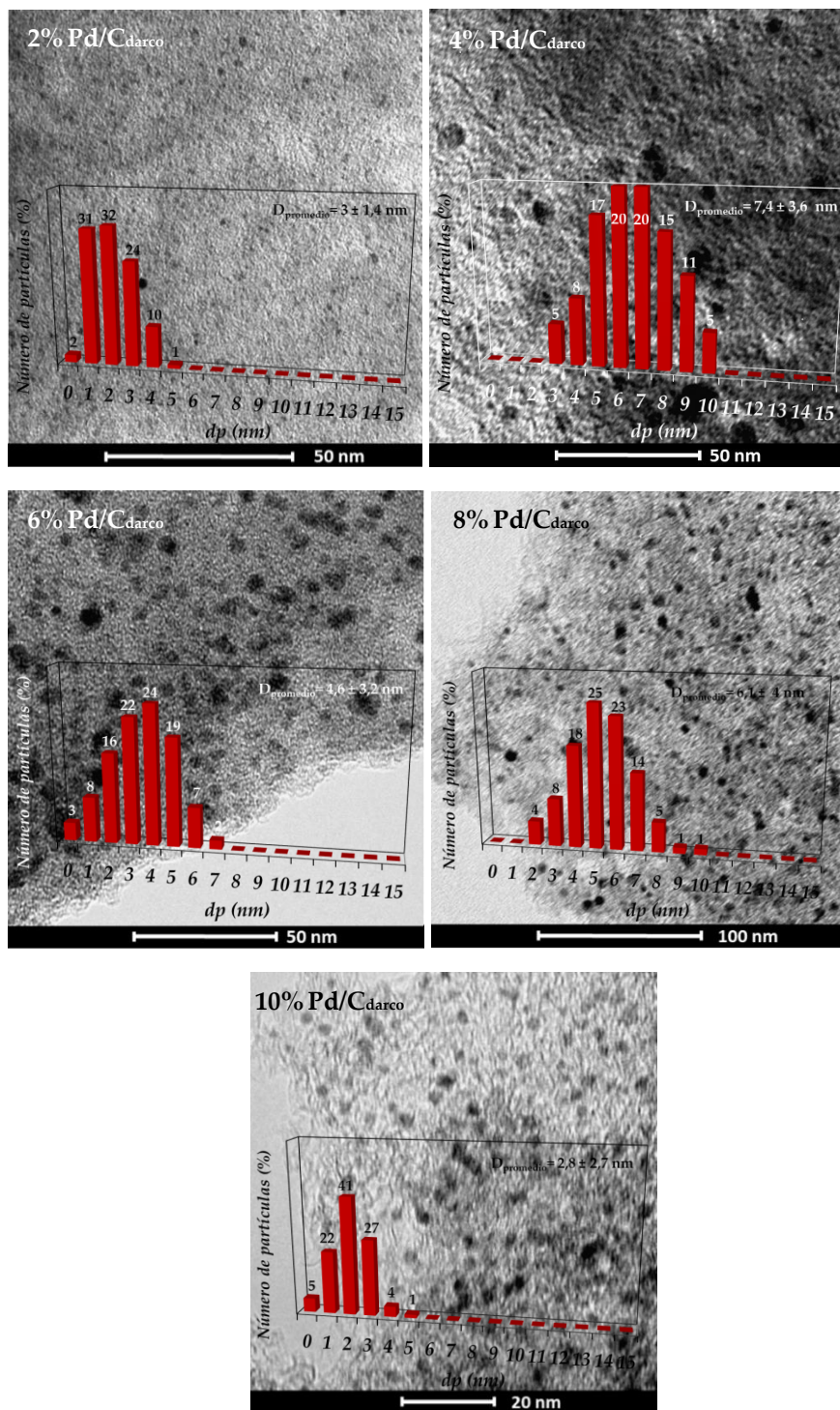


Figura 12. Micrografía TEM y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores.

Independientemente de la carga metálica, se encontraron distribuciones del tamaño de partícula monomodales, con anchuras similares entre sí siendo en todos los casos. En este sentido, podemos observar que es posible obtener catalizadores monometálicos Pd/C_{activo}, con dispersiones de la fase activa superiores al 45 %. Los valores promedios del tamaño de partícula de paladio son de $4,8 \pm 2,7$ nm para todos los catalizadores. Estos valores son muy próximos a los encontrados con anterioridad $4,3 \pm 1,3$ nm para el set de catalizadores obtenidos para el estudio de reproducibilidad. Este hecho, indica cual es el error experimental cometido para la ruta sintética empleada.

Las isothermas de absorción y desorción de nitrógeno, para los catalizadores en función de la carga metálica se muestra en la **figura 13a**.

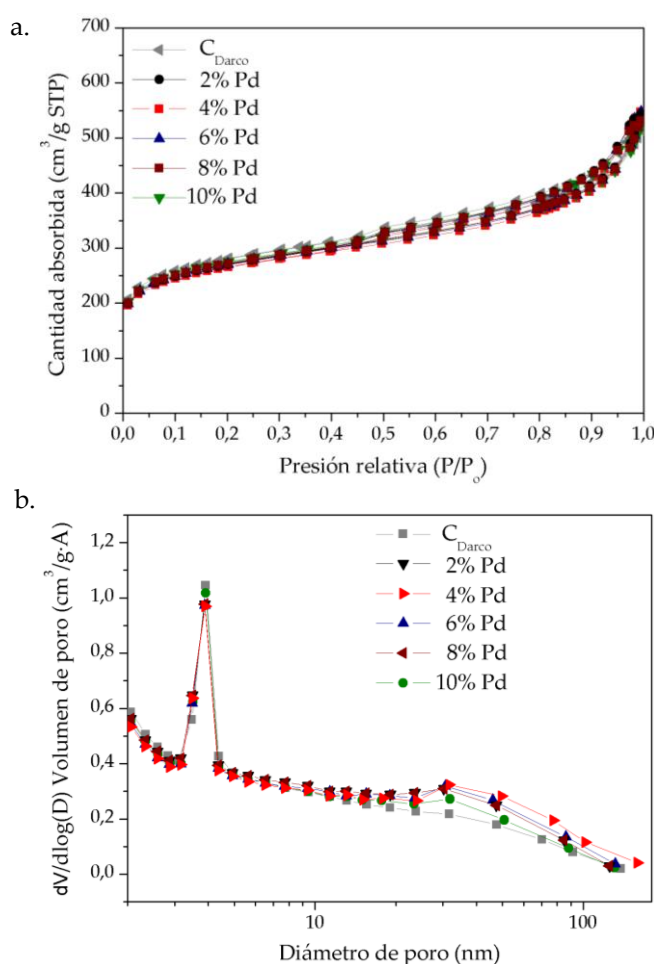


Figura 13. a. Isothermas de absorción-desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores basados en paladio y **b.** la distribución de tamaños promedios de poro.

Los sólidos soportados sobre carbón comercial activado Darco®, presentan isothermas tipo II, características de sólidos micro/mesoporosos. Todos los catalizadores en función de la carga metálica muestran propiedades texturales similares, no encontrándose diferencias significativas con el tamaño de partícula y homogeneidad de la fase activa. Indiferentemente de la carga metálica depositada, muestran un volumen y un diámetro de poro parecido al del soporte de partida. Este hecho, podría indicar que el depósito de la fase activa metálica se ha realizado preferentemente en la superficie, bloqueando parcialmente la porosidad, generando una disminución de la superficie específica BET y de la superficie externa para todos los catalizadores soportados sobre el carbón comercial.

Tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

<i>Catalizador</i>	S_{BET} (m²/g)	S_{externa} (m²/g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm³/g)	Diámetro poro (nm)
<i>C_{darco}</i>	968	453	53	0,541	3,06
<i>2% Pd/C_{darco}</i>	933	457	51	0,594	3,24
<i>4% Pd/C_{darco}</i>	811	379	53,3	0,452	3,06
<i>6% Pd/C_{darco}</i>	869	406	53,3	0,519	3,15
<i>8% Pd/C_{darco}</i>	865	405	53,2	0,559	3,22
<i>10% Pd/C_{darco}</i>	853	401	53	0,548	3,23

La distribución del tamaño promedio de los poros, tampoco muestra cambios significativos para el tamaño de partícula de la fase activa.

De esta manera, podemos asegurar que una mayor heterogeneidad u homogeneidad de los tamaños de partícula de la fase activa, no altera significativamente las propiedades texturales de los sólidos generados.

4.1. Actividad catalítica.

Aunque el efecto de la carga metálica sobre la deshidrogenación de ácido fórmico no ha sido descrito en la literatura, se ha reportado que un aumento de la carga metálica genera un efecto beneficioso para la actividad catalítica y para la estabilidad del catalizador Pd/C_{activo} en otras reacciones catalíticas de hidrogenación de compuestos orgánicos [61].

Dado que un aumento de carga metálica, supone un aumento directo en el número de sitios activos disponibles, cabría pensar que un aumento de la carga metálica con dispersiones parecidas, llevaría hacia la obtención de catalizadores más activos.

En la **figura 14**, se muestra el efecto de la carga metálica con respecto a la producción de la corriente gaseosa total, entendida como la suma de H₂ y de CO₂ producido.

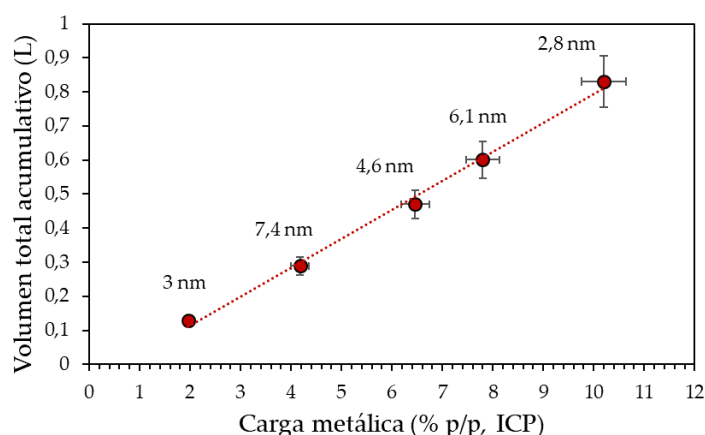


Figura 14. Volumen total acumulado de los catalizadores en función de la carga metálica. En la figura se muestra el tamaño promedio de las partículas de Pd determinados por TEM (tabla 4).

A efectos de la producción gaseosa se encontró una linealidad con el aumento de la carga metálica. Esto significa que un aumento en la carga metálica, se traduce directamente en un aumento de los sitios activos superficiales, el cual provoca un aumento en la producción de hidrógeno total.

Sin embargo, queriendo profundizar un poco al respecto, se calcularon los valores de la frecuencia de recarga (TOF) para todos los catalizadores, entendida como la relación entre los moles producidos de H₂ por hora y los moles de Pd expuestos en superficie (dispersión calculada por TEM).

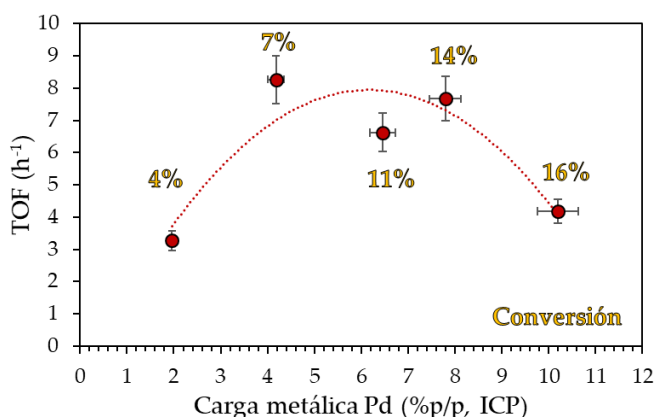


Figura 15. TOF de los catalizadores en función de la carga metálica.

En este caso se encontró una tendencia distinta que, para la producción volumétrica, **figura 15**. Se observa que existe un máximo en el ajuste para cargas metálicas de Pd próximas al 5% en peso.

Dado que tanto la producción de H₂ como por consiguiente la conversión para la deshidrogenación de ácido fórmico aumenta con la carga metálica, la discrepancia encontrada entre los valores de TOF y los valores de producción volumétrica, deben ser atribuidos a la dispersión de la fase activa en la superficie catalítica. Por tanto, el tamaño de partícula de la fase activa, y proporcionalmente la dispersión son factores claves para la actividad catalítica, más aún si cabe.

Atendiendo a que el resto de parámetros de anclaje de la fase activa, se mantienen constante para todos los catalizadores, tanto punto isoeléctrico, como la superficie específica, al ser el mismo soporte.

A pesar de haber encontrado valores máximos de la actividad catalítica expresada en términos de frecuencia de recarga, para valores de carga metálica próximos al 5%, para la alimentación de la pila de combustible se precisan volúmenes de hidrógeno considerables. Por lo que, aunque el óptimo en término de TOF no se encuentra en el 10% de carga metálica, se continuó trabajando con este catalizador a efectos de asegurar una producción elevada de hidrógeno y a modo de poder realizar comparaciones con el catalizador comercial empleado.

5. Influencia de la naturaleza del carbón.

Para lograr una buena actividad y selectividad del catalizador, la elección del soporte es de fundamental importancia, ya que su naturaleza afecta el estado del paladio, la adsorción de reactivos y los procesos de transferencia de masa [62]. Los materiales de carbón activo tienen varias ventajas frente a otros soportes típicos como: presentan alta superficie específica, estructura de poros bien desarrollada que proporciona la transferencia de reactivos y productos durante la reacción catalítica, propiedades químicas de superficie controladas y modificables, y resisten tanto en el medio ambiente de ácidos y como en el de bases fuertes [63-65].

En la actualidad, no sólo se aplican carbones activos como soportes catalíticos, sino también diversos materiales de carbono nanoestructurados, como las nanofibras de carbono (CNF), los nanotubos de carbono (CNT), los nanoglobulos de carbono (CNG) y el grafeno, [66-68]. Todos estos materiales esencialmente difieren entre sí en estructura, morfología y química de su superficie. A consecuencia de estas pequeñas diferencias, la generación de nanopartículas metálicas sobre la superficie carbonosa se ve alterada, así como su estado y propiedades catalíticas pueden variar significativamente, dependiendo de la naturaleza del soporte de carbono elegido.

Sin embargo, bajo nuestro conocimiento, no ha sido reportado el uso de carbones derivados de biomasa residual en su uso como soporte catalítico para la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico.

Para este estudio, se prepararon una serie de catalizadores de 10% p/p de Pd por el método de impregnación a partir de acetato de paladio en acetona, y usando carbones de distinta naturaleza.

Como se mostró en el primer capítulo, los soportes de carbono elegidos difieren significativamente entre sí en cuanto a su origen, estructura, morfología y propiedades ácido-base de la superficie [69, 70]. Para homogeneizar las propiedades ácido-base de la superficie de los carbones, y dadas las exigencias del medio de reacción sobre el carácter hidrofóbico de los carbones, se realizó un pretratamiento en ácido nítrico. De esta manera, la superficie quedó enriquecida con funcionalidades de oxígeno (grupos carboxilo, anhídrido, quinona y lactona).

En la **tabla 6** se muestran las principales características de los catalizadores preparados. Los catalizadores mostraron contenidos de Pd muy próximos entre sí y cercanos al valor nominal propuesto (10% p.p.).

Los patrones de DRX de los catalizadores reducidos se muestran en la **fig. 16**.

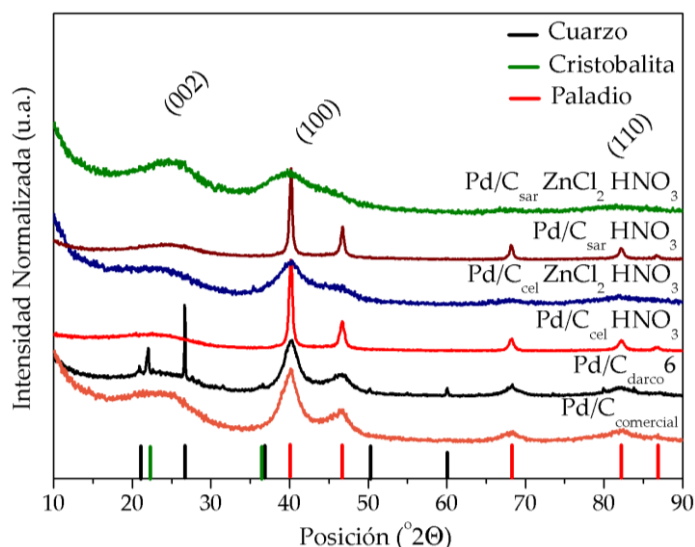


Figura 16. Difractogramas de rayos x de los catalizadores reducidos en función de la naturaleza del carbón.

Además de las señales de carbón con sus correspondientes señales de difracción de la fase de sílice, varios picos de difracción adscritos a la fase metálica de paladio aparecen.

Con respecto al tamaño de partícula de Pd determinado por DRX, a pesar del uso del mismo proceso de síntesis, se obtuvieron diferencias significativas. Esto pone de manifiesto la influencia (o el papel importante) de la naturaleza y química superficial del soporte de carbón en el proceso de interacción metal/soporte. Constituyendo un punto importante de interés en el procedimiento de anclaje de la fase activa al soporte, que posteriormente nos servirá para evitar problemas de lixiviado o de sinterizado post-reacción.

Tabla 6. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX, tamaño, dispersión y carga de la fase activa calculados por TEM e ICP.

<i>Catalizador</i>	DRX			TEM		ICP
	Paladio	Carbón		Paladio		
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)	Carga metálica (% p.p)
<i>Pd/C_{comercial}</i>	3,4	14	1,6	6,8 ± 3,2	19,6	8,9±0,2
<i>Pd/C_{darco 2}</i>	4,6	12	1,7	5 ± 3	26,4	10,8±0,6
<i>Pd/C_{cel} CO₂ HNO₃</i>	18,4	12	1,6	8,4 ± 5,2	16,6	10,1±0,4
<i>Pd/C_{cel} ZnCl₂CO₂ HNO₃</i>	2,3	13	1,4	2,7 ± 1,3	46,7	10,4±0,7
<i>Pd/C_{sar} CO₂ HNO₃</i>	30,4	14	1,8	24 ± 9	6,1	9±0,1
<i>Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂ HNO₃</i>	2,3	15	1,6	2,4 ± 0,8	51,4	10,4±0,1

Así sobre los soportes de carbón pretratados con cloruro de zinc, se encontraron tamaños de partícula de paladio promedio próximos a 2 nm, mientras que el tamaño de partícula promedio para el paladio aumentó significativamente hasta los 30 nm. al emplear carbones libres de cloruro de zinc. De esta manera, no puede descartarse a priori la influencia de otras propiedades fisicoquímicas importantes del soporte como las propiedades texturales, la química superficial o el punto de carga cero, sobre la dispersión y el tamaño de partícula de la fase activa.

Para una evaluación más exhaustiva del tamaño de partícula se realizó un estudio mediante microscopía de transmisión electrónica y los resultados obtenidos se muestran en la **figura 17**.

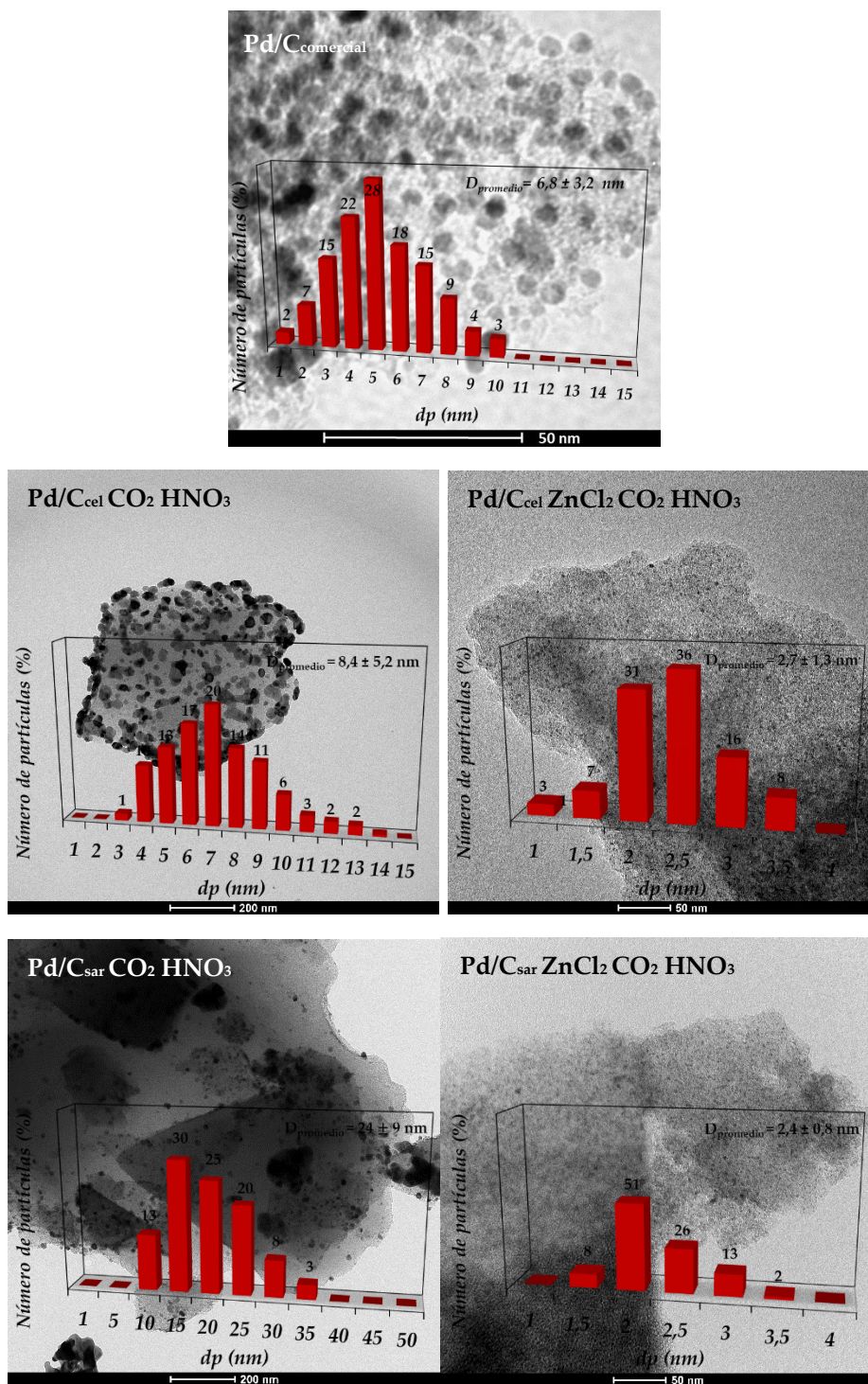
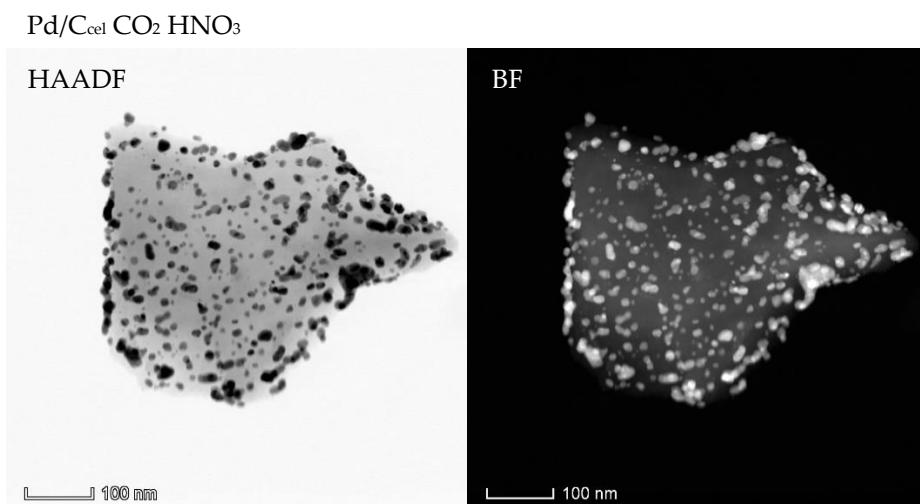


Figura 17. Micrografía TEM y distribución del tamaño de partícula de los catalizadores.

Las micrografías representativas para cada uno de los catalizadores testados, se presentan en la **figura 17**. En buena concordancia con lo encontrado mediante difracción de rayos x, se encontró que el tamaño de partícula de fase activa disminuyó para los soportes pretratados con cloruro de zinc, encontrándose tamaños de partícula medios sobre los soportes de carbón activado comercial y tamaños de partícula superiores, para los soportes sin pretratar con cloruro de zinc. De la misma manera, la dispersión de la fase activa aumentó en sentido contrario, encontrándose en todos los casos distribuciones del tamaño de partícula monomodales con mayores anchuras de distribución sobre los soportes sin pretratar.

Todo hace indicar que el tratamiento con cloruro de zinc previo que dota al carbón de unas mejores propiedades texturales y química superficial, tiene una fuerte influencia sobre el tamaño de partícula de la fase activa y su dispersión posterior.

Para observar mejor esta diferente del empleo de $ZnCl_2$, se realizó un estudio STEM sobre dos muestras, $Pd/C_{cel} CO_2 HNO_3$ y $Pd/C_{cel} ZnCl_2 CO_2 HNO_3$, pretratada con cloruro de zinc y sin pretratar, **Figura 18**.



Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃

HAADF

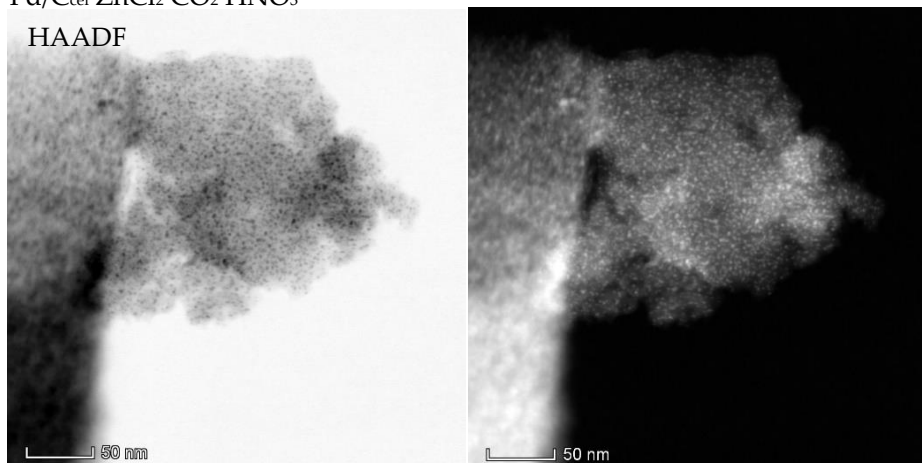
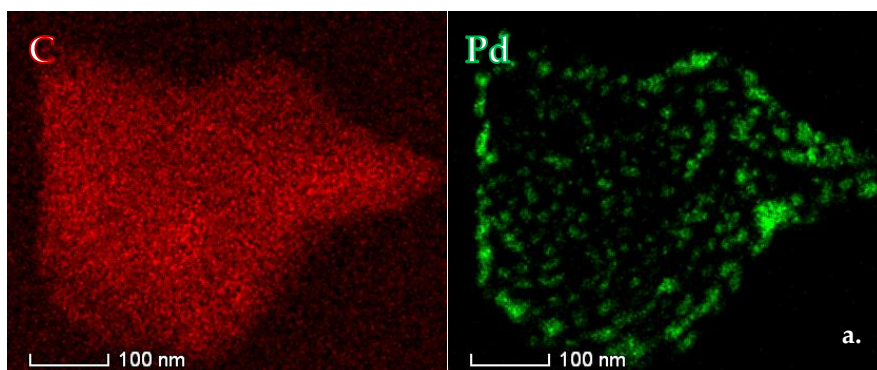


Figura 18. Microscopía STEM **a.** de campo oscuro con detector anular de gran ángulo HAADF, **b.** de campo claro, BF.

La micrografía representativa STEM HAADF para los electrones del haz que han sido dispersados en un ángulo relativamente grande, muestra un mayor contraste entre las partículas de paladio y el soporte de carbón además de una mayor resolución que en las micrografías TEM, dado que se recogen la mayoría de los electrones dispersados por el detector, a diferencia del TEM. Se observa que un aumento en la porosidad del soporte ayuda a la dispersión de la fase activa, como se mostró con anterioridad en las micrografías TEM. Igualmente, para la micrografía STEM de campo claro, BF, se encontró la misma tendencia, la muestra Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ presentó una mayor dispersión de la fase activa sobre la superficie del carbón.

Este hecho, se constató con un estudio de mapeo de elementos mediante microscopía STEM, para el carbón y el paladio, **Figura 19.**



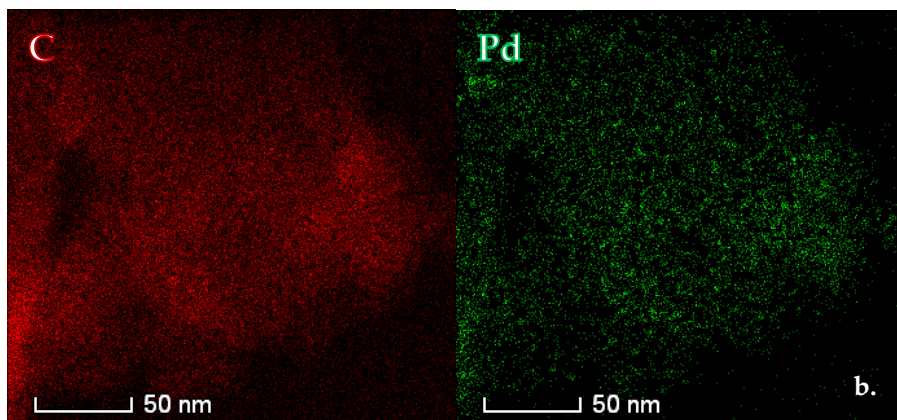


Figura 19. Microscopía de mapeo STEM para carbono y paladio **a.** Pd/C_{cel} CO₂ HNO₃ **b.** Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃.

Las micrografías de mapeo, mostraron un menor tamaño y mayor dispersión de la fase activa sobre la superficie de carbón para la muestra pretratada con cloruro de zinc, hecho que estaba en buena concordancia con lo encontrado hasta el momento.

Todo parece indicar que la estructura porosa del carbón de partida ejerce una influencia notable en el tamaño de partícula de la fase activa, aunque es necesario evaluar el resto de propiedades fisicoquímicas del soporte, como la química superficial y el punto de carga cero del carbón.

Acorde a nuestras evidencias en estudios previos, se ha propuesto que la estructura porosa del soporte catalítico ejerce un efecto importante sobre la actividad catalítica para la deshidrogenación de ácido fórmico [71]. Así, ha sido demostrado que el empleo de soportes catalíticos, con poros interconectados de gran volumen, facilita la difusión de las moléculas reactivas al centro activo provocando una mejoría de la actividad catalítica [71].

Las propiedades texturales de los diferentes catalizadores sintetizados fueron evaluadas mediante fisisorción de nitrógeno según el método BET y los resultados obtenidos se muestran en la **figura 20** y la **tabla 7**.

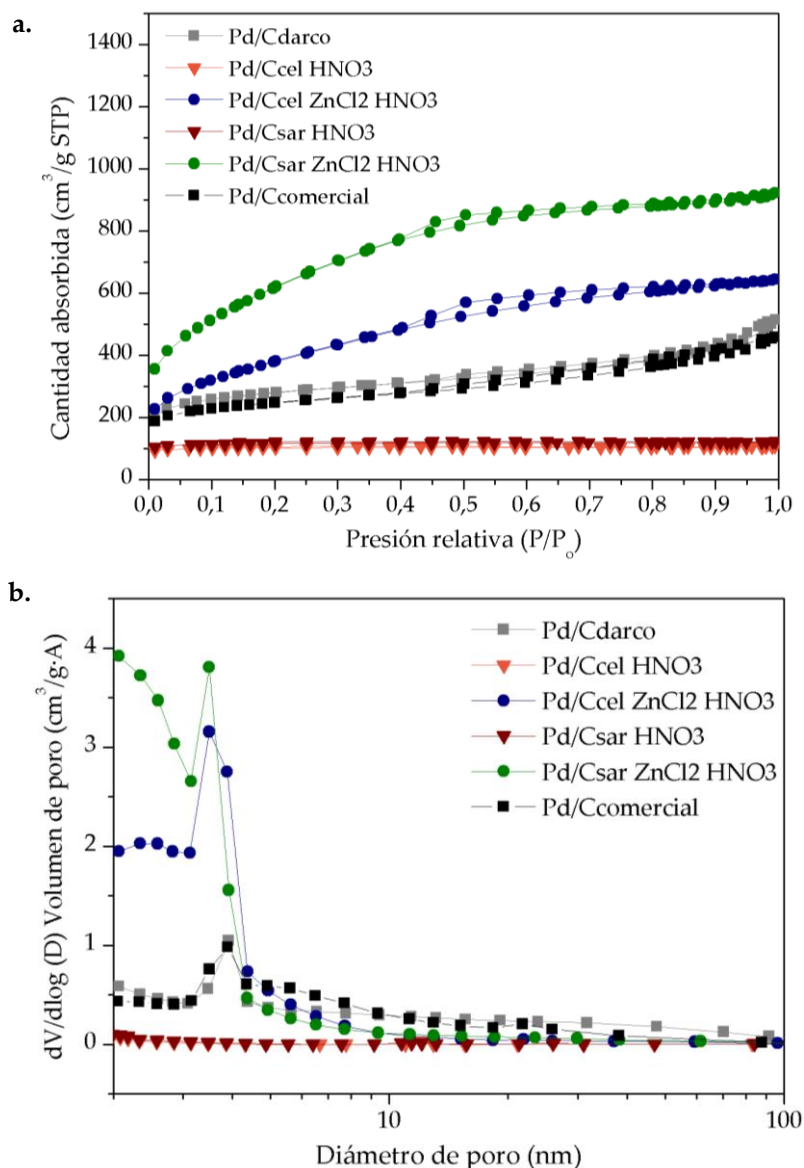


Figura 20. a. Isotermas de absorción-desorción de los catalizadores y b. la distribución de tamaños de poro.

Los sólidos soportados sobre carbón activo comercial Darco® y el catalizador comercial, presentan isotermas tipo II, características de sólidos micro/mesoporosos, con un volumen y un diámetro de poro próximos al del soporte de partida.

Para los catalizadores sintetizados sobre carbones biomásicos tratados con cloruro de zinc, se encontraron isotermas de tipo IV características de

materiales mesoporosos con un diámetro promedio de poro de alrededor de 3 nm (Fig. 20a). Aunque la distribución del tamaño de los poros del soporte de carbón de partida se conserva, se observó un aumento en la mesoporosidad en la región superior a 10 nm después de la introducción del metal, lo que resultó en un aumento en el volumen y el tamaño promedio de los poros (Fig. 20b). Esto puede explicarse por el tratamiento de activación llevado a cabo para los catalizadores (300 °C bajo hidrógeno/nitrógeno). Dicho tratamiento podría provocar una gasificación parcial del soporte inducido por la presencia del metal, dando como resultado cambios en las propiedades texturales [72]. La distribución del tamaño de los poros de los soportes después de la incorporación de nanopartículas metálicas se conservó, aunque el depósito de la fase activa indujo una disminución del área de superficie total, y el volumen de poro por el bloqueo parcial de la estructura porosa con las nanopartículas metálicas, que permanecen disponibles en la superficie del soporte, como lo demuestra el estudio por TEM, y como se ha reportado previamente [42].

Así como se ha puesto de manifiesto en nuestros catalizadores, un aumento en el volumen de poro y superficie específica facilita la dispersión metálica, que también puede resultar en una mejora de la actividad catalítica. En resumen, la estructura de poros de los soportes y la dispersión de las nanopartículas de Pd son los factores más significativos para determinar la actividad catalítica de los catalizadores en la deshidrogenación de ácido fórmico.

Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

<i>Catalizador</i>	S_{BET} (m ² /g)	S_{externa} (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHJ} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>Pd/C_{comercial}</i>	850	408	52	0,509	3,18
<i>Pd/C_{darco}</i>	863	405	53,2	0,572	3,24
<i>Pd/C_{cel} HNO₃</i>	343	35	89,8	0,004	1,89
<i>Pd/C_{cel} ZnCl₂ HNO₃</i>	1376	1322	3,9	0,916	2,85
<i>Pd/C_{sar} HNO₃</i>	247	73	70,5	0,013	2,02
<i>Pd/C_{sar} ZnCl₂ HNO₃</i>	2260	2252	0,4	1,21	2,48

Comparando los valores de la **tabla 6** y de la **tabla 7**, se encuentra que existe una relación entre el tamaño de Pd y la superficie mesoporosa, lo que confirma el efecto beneficioso de éste en la dispersión metálica superficial del catalizador.

En cualquiera de los casos, las nanopartículas más grandes observadas para los sólidos con menor valor superficie específica Pd/C_{cel} CO₂ HNO₃ ($8,4 \pm 5,2$) y Pd/C_{sar} CO₂ HNO₃ (24 ± 9) sugirieron que no sólo la composición de las nanopartículas tenía una influencia importante, sino también el soporte presenta una relevancia crucial, **figura 21**.

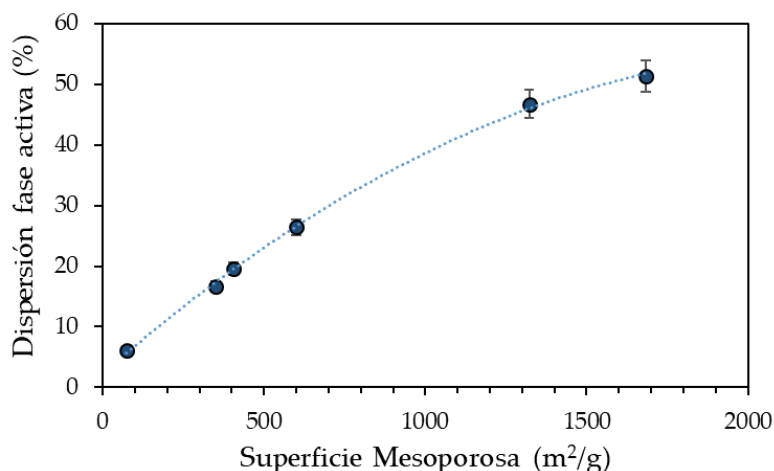


Figura 21. Dispersión metálica en función de la superficie específica S_{BET} , para los catalizadores obtenidos.

Y como podría esperarse, los soportes con una superficie específica más alta (S_{BET}) resultan en nanopartículas de tamaño promedio más pequeños y dispersiones metálicas mayores, **tabla 7**.

Estos resultados confirmaron que, además de una gran área de superficie, también es deseable una fuerte interacción de soporte de metal para permitir la preparación de nanopartículas bien dispersas y estables, y varios estudios ya han indicado los beneficios de introducir nitrógeno como heteroátomo al carbón biomásico para obtener un soporte catalítico adecuado para numerosas aplicaciones debido a que actúan como centros de anclaje de las nanopartículas metálicas [73,74]. Además, los grupos nitrógeno presentes en el soporte podrían participar activamente en la reacción de deshidrogenación [75-78]. Por lo tanto, sería interesante conocer la superficie catalítica en función de su composición química, además de sus propiedades físicas. Para ello se realizó un estudio mediante espectroscopía infrarroja DRIFTS, y los resultados se muestran en la **figura 22**.

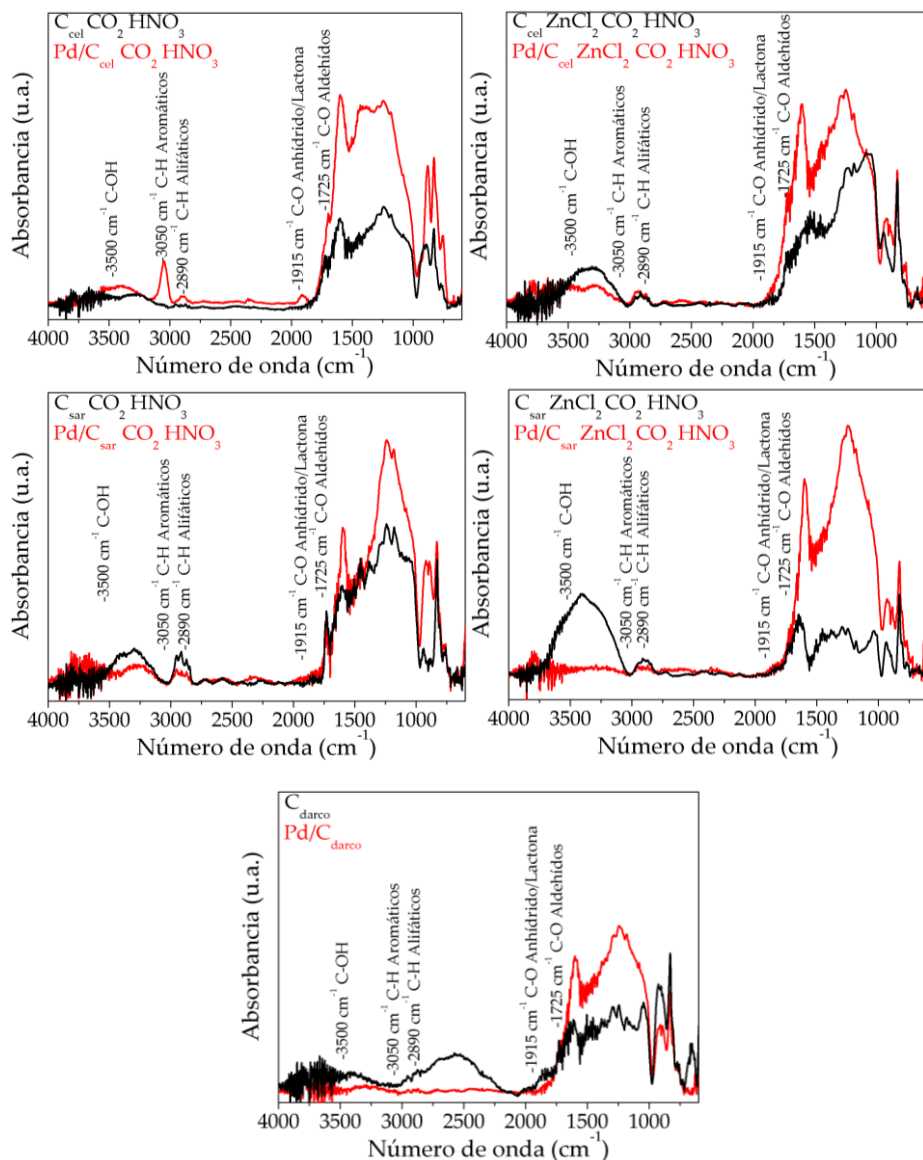


Figura 22. Espectro DRIFTS para los catalizadores Pd/C en función de la naturaleza del soporte carbonoso.

En la **figura 23**, se muestran los espectros diferencias de los distintos catalizadores con respecto al del soporte, siendo de esta manera las bandas positivas debidas a grupos funcionales que se encuentran en mayor proporción en el catalizador que en el soporte, y las bandas negativas, especies que se encuentran en menor cantidad.

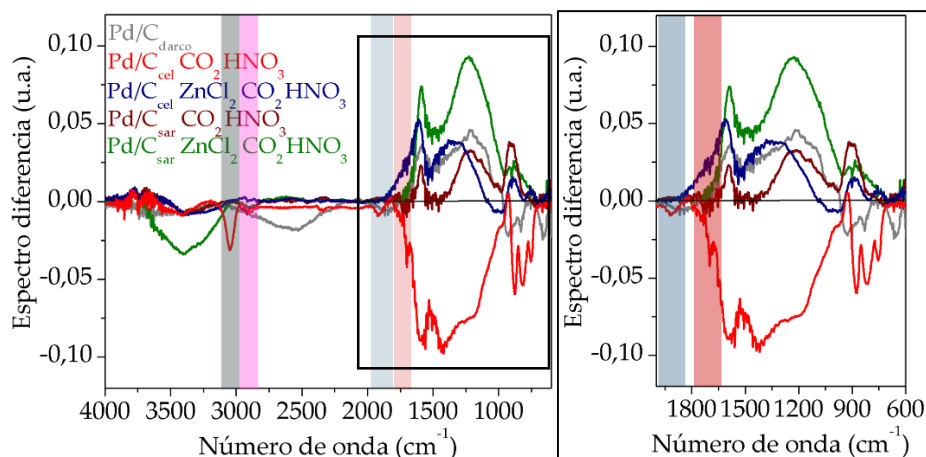


Figura 23. Espectro diferencia DRIFTS para los catalizadores Pd/C en función de la naturaleza del soporte carbonoso.

Así en la región entre 3500 y 3000 cm^{-1} , zona característica de los grupos hidroxilos, se muestra una clara disminución de la banda ancha asociada a grupos hidroxilos puentes. Esta pérdida en la intensidad es más acusada para los catalizadores soportados sobre carbón pretratado con $ZnCl_2$, sugiriendo que este tipo de soporte, presenta una mayor hidrofilia inicial que los carbones sin pretratar, los cuales presentan una pérdida similar entre sí, **figura 23**.

De la misma manera, existe una disminución más acusada en los catalizadores sin pretratar de las bandas situadas a 2890 (●) y 3050 cm^{-1} (●), asignadas a las tensiones vibraciones de los grupos C-H alifáticos y aromáticos, respectivamente. Esta pérdida tras depósito de la fase activa es especialmente acusada en el catalizador soportado sobre $C_{cel}\text{ CO}_2\text{ HNO}_3$, y mucho menos intensa en los catalizadores pretratados con $ZnCl_2$, donde la intensidad de las bandas se mantiene tras el depósito de la fase activa.

Por otro lado, en la región entre 900 y 2000 cm^{-1} aparecen varias bandas anchas asociadas a diferentes grupos oxigenados del carbón. Así en los catalizadores soportados sobre carbones sin pretratar, muestran una disminución de las bandas 1915 (●) y 1725 cm^{-1} (●), asociadas a las tensiones vibraciones de los grupos carbonilos de las especies anhídrido-lactonas y aldehídos, respectivamente. Estas bandas no se ven modificadas en los catalizadores pretratados con cloruro de zinc.

Estos hechos sugieren diferentes sitios de anclado para la fase activa, en función del soporte empleado. Así el proceso de depósito de fase activa para los catalizadores pretratados, provoca la pérdida casi total de la banda asociada a los grupos hidroxilos de fenoles y ácidos carboxílicos, lo que podría indicar una posible implicación entre estos grupos oxigenados para el anclaje de la fase activa en estos catalizadores. Mientras que la caída de las bandas a 1915 y 1725 cm⁻¹ para los catalizadores sin pretratar, indicarían una interacción de estas especies con las nanopartículas de paladio en estos catalizadores.

Como se mostró en el capítulo I, la estabilidad térmica de estos grupos oxigenados es mayor que la de los grupos carbonilos de especies anhídridos o lactonas. Esta menor estabilidad térmica de estas especies junto con una menor superficie específica, podrían ser responsables de la aglomeración de las nanopartículas de paladio en los catalizadores sin pretratar.

Es claro como una mayor presencia de grupos oxigenados en superficie, provoca una mayor acidez superficial, además de un aportar un carácter más hidrofílico al carbón usado como soporte. Dado que esta reacción se realiza en medio acuoso, es importante que los catalizadores se encuentren funcionalizados superficialmente. Es decir, que presenten grupos oxigenados en superficie, capaces de interaccionar con el hidrógeno del agua para formar puentes de hidrógeno, o sea que tenga carácter hidrofílico. Sin embargo, estos grupos oxigenados, han podido estar implicados en la formación de enlaces metal soporte, perdiendo su carácter ácido. Para la evaluación por aproximación del carácter hidrofílico de nuestros carbones, de forma que asumiendo que una mayor acidez superficial implica un mayor carácter hidrofílico, se realizó un estudio mediante medida del punto isoelectrico de los catalizadores.

Los resultados obtenidos para todos los soportes y sus correspondientes sólidos tras impregnación de la fase activa, se muestran en la **figura 24**.

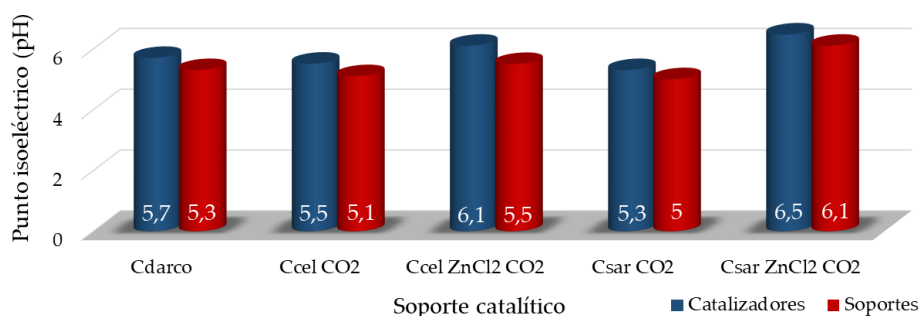
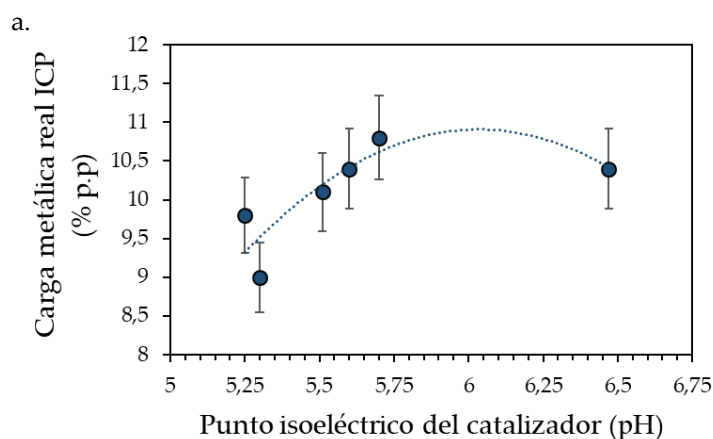


Figura 24. Punto isoelectrico (pI) de los catalizadores y los soportes.

Los catalizadores, poseen un pH ligeramente superior a sus respectivos soportes, lo que indica que la interacción de las partículas metálicas con el soporte, se realiza a través de los grupos oxigenados de carácter ácido presentes en la superficie carbonosa, en buen acuerdo con los resultados de DRIFTS, que al ser enlazados al metal pierden su carga formal, provocando un aumento del pH superficial. Si bien no ha sido posible encontrar una relación directa entre la carga metálica o el tamaño de partícula de la fase activa y el pH superficial, **figura 25.**



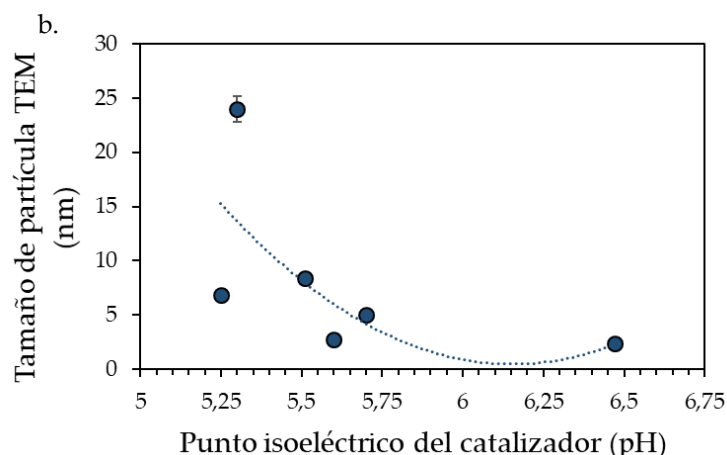


Figura 25. Relación entre **a.** la carga metálica y **b.** el tamaño de partícula y el pH superficial de los catalizadores.

Podemos asumir, por tanto, que la interacción metal/soporte se realiza mediante diferentes grupos oxigenados superficiales como se ha propuesto con anterioridad, encontrando de esta manera un tamaño y una carga metálica distinta en función de cualesquiera que sean estos grupos oxigenados.

De cualquiera de las maneras, todos los sólidos generados presentan una superficie ligeramente ácida, debido a la presencia de grupos oxigenados libres en superficie, como se ha visto con anterioridad mediante espectroscopía DRIFTS.

Poder llegar a discernir sobre cuáles son los grupos oxigenados con una mayor influencia en el pH superficial es difícil, debido a la complejidad de los espectros infrarrojos para los carbones. Sin embargo, como primera aproximación se puede asumir que los grupos C=O de especies aldehídos, responsables de la banda a 1725 cm⁻¹ podría ser indicativa de la acidez. Para ello, se ha representado el punto isoelectrico de los catalizadores, en función de la relación de intensidades entre la banda situada a 1725 cm⁻¹ asignada a la tensión vibracional de los grupos carbonilos de los grupos aldehídos y la banda situada a 1600 cm⁻¹ asignada a la tensión vibracional de los grupos C=C presente en los carbones. Este mismo procedimiento, se repitió para la banda situada a 3400 cm⁻¹ asignada a la tensión vibracional de los grupos hidroxilo presentes en los ácidos carboxílicos, y los resultados se encuentran en la **figura 26.**

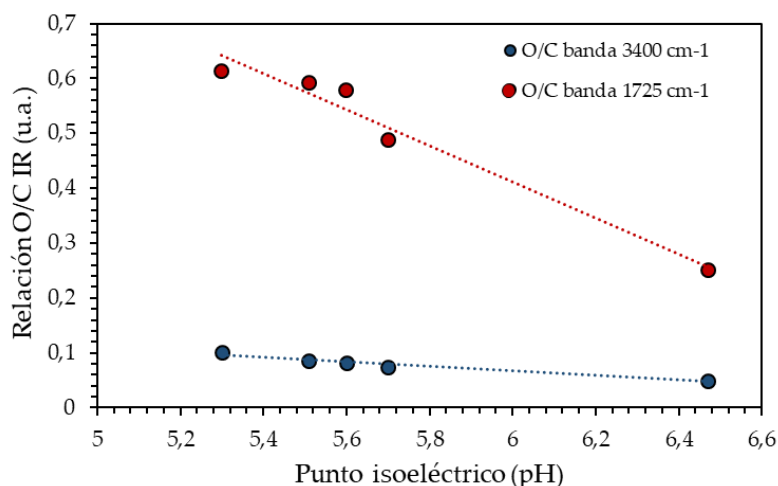


Figura 26. Relación entre la fracción de intensidades O/C (de la banda 1725 y 1600 cm^{-1}) y (de la banda 3400 y 1600 cm^{-1}) obtenida por DRIFTS y el pH superficial de los catalizadores.

Asumiendo estas aproximaciones tomadas previamente, se observa que una disminución muy pequeña en la relación de intensidades entre la banda asociada a los grupos hidroxilo de los ácidos carboxílicos, provoca un gran desplazamiento del punto isoelectrico hacia valores más alcalinos. Sin embargo, el mismo desplazamiento del punto isoelectrico requiere una disminución mucho más acentuada en los grupos carbonilos de los grupos aldehídos. Estos resultados parecen indicar, que los grupos hidroxilos asociados a los grupos carboxílicos muestran una mayor influencia en la acidez de los carbonos que los grupos carbonilos de las especies aldehídos, acorde a lo propuesto en la literatura [46].

5.1. Actividad catalítica.

La actividad catalítica en términos de la producción acumulativa total de la mezcla gaseosa procedente de la descomposición de ácido fórmico, se presenta en la **figura 27**.

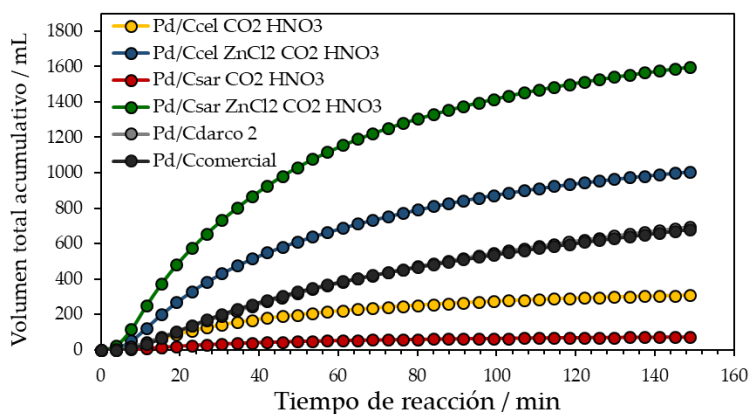


Figura 27. Producción gaseosa total (H_2+CO_2) acumulativa para el efecto de la naturaleza del carbón.

El catalizador preparado sobre el carbón comercial activado, Darco®, presenta producciones volumétricas similares a las del catalizador comercial (solapan ambas curvas en la **figura 27**). Por otro lado, cuando se emplearon carbones biomásicos sin pretratar con cloruro de zinc, los cuales presentaban bajas propiedades texturales, las prestaciones catalíticas encontradas fueron inferiores a las del catalizador comercial. Sin embargo, una mejora en las propiedades texturales de los sólidos usados como soporte, provocó un aumento considerable de las prestaciones catalíticas para la deshidrogenación de ácido fórmico, manteniendo tamaños de partícula de paladio parecidos.

Atendiendo a la estequiometría de la reacción de deshidrogenación, un mol de ácido fórmico se descompone para formar un mol de dióxido de carbono y un mol de hidrógeno. Y suponiendo condiciones ideales, para las cuales la presión, la constante de los gases ideales y la temperatura son constantes, el volumen de cada gas corresponderá a los moles para cada gas. Así representando la relación entre el volumen acumulado de hidrógeno y de dióxido de carbono, **figura 28**, se puede tener una idea sobre la selectividad de la reacción.

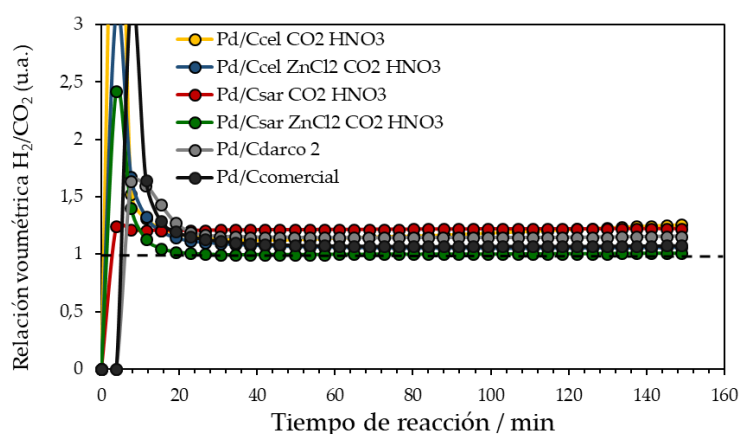


Figura 28. Relación volumétrica H_2/CO_2 para la corriente de reacción derivada de la deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido.

Estos resultados revelaron que la corriente gaseosa generada, presentaba una relación volumétrica 1:1 H_2/CO_2 , siendo totalmente selectiva hacia la reacción de deshidrogenación frente a la deshidratación, dado que además en ningún caso se detectó CO , lo que hace a nuestra corriente de reacción óptima para su empleo como combustible en las celdas de combustibles [79].

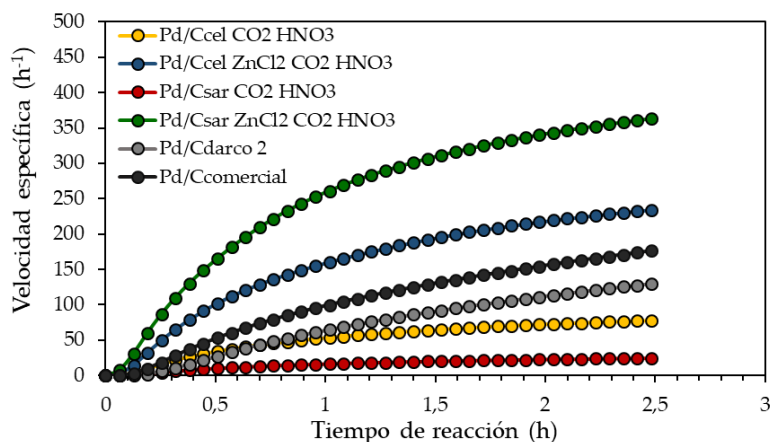


Figura 29. Velocidad específica para la naturaleza del carbón biomásico.

Por otra parte, se encontró una dependencia de la actividad catalítica con la porosidad de los carbones. Así, se podría diferenciar entre los soportes pretratados con cloruro de zinc, que presentan una estructura porosa

mayoritariamente mesoporosa, y los soportes sin pretratar cuya estructura porosa es mayoritariamente microporosa.

En este sentido, la composición del precursor de paladio (Acetato de paladio trímero) y el impedimento estérico que éste presenta pueden jugar un papel muy importante en las propiedades de los catalizadores de Pd/C. Lisitsyn y cols. [80] prestaron especial atención a este aspecto de la síntesis de catalizadores de Pd/C.

Cuando empleamos carbones mayoritariamente microporosos, una parte del precursor de paladio durante la impregnación, se sitúa en estos microporos haciendo inaccesible una fracción significativa de paladio para las moléculas de reactivos. [81, 82]. En este sentido cabe destacar que el radio cinético calculado por Lourvanij y cols. [83] para el ácido fórmico, es de 4,6 Å. Sin embargo, el ácido fórmico en solución acuosa forma dímeros que podrían alterar este diámetro cinético aumentándolo [84].

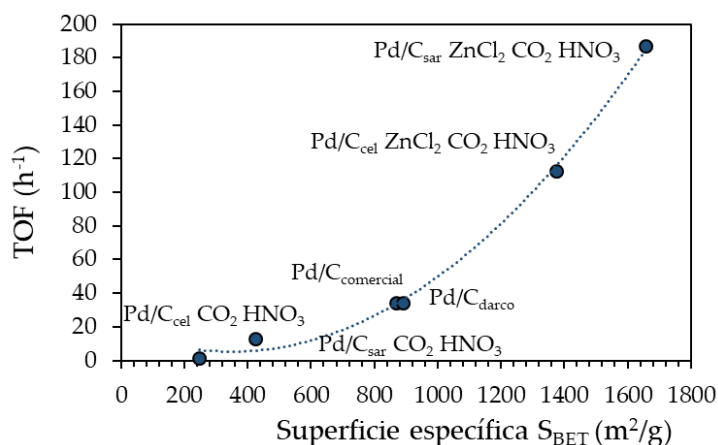


Figura 30. TOF en función de la superficie específica de los catalizadores.

El factor estérico a menudo se vuelve decisivo, e incluso el "volumen" del precursor de paladio no siempre favorece la localización de paladio en las áreas "abiertas" de la superficie del soporte. Por lo tanto, cuando se usa $[Pd(OAc)_3]_2$ que contiene ligandos orgánicos voluminosos, no siempre es posible evitar el bloqueo de las nanopartículas de paladio, ya que después de eliminar los ligandos, el paladio puede penetrar en los poros más pequeños [80].

Por lo tanto, utilizar sólidos con porosidad más abierta, dentro del intervalo de la mesoporosidad, podría aportar una mayor accesibilidad del reactivo al sitio

activo aumentando la actividad catalítica. Profundizando en este sentido, se representó el área externa de los sólidos frente al valor de frecuencia de recarga TOF de los catalizadores sintetizados, **figura 31**.

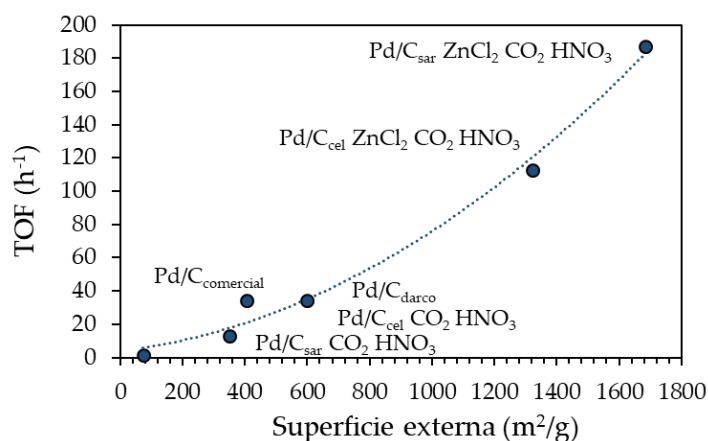


Figura 31. TOF en función de la superficie externa de los catalizadores.

En este enfoque, y como muestra la **figura 31**, un aumento de la superficie mesoporosa, provoca una mejora exponencial de las prestaciones catalíticas para la deshidrogenación de ácido fórmico. Sugiriendo de esta manera, una mayor accesibilidad de las moléculas de reactivos hacia el sitio activo con un aumento de la porosidad abierta.

Igualmente, otro factor a tener en cuenta además de la estructura porosa, son las propiedades químicas de la superficie del soporte.

Para aclarar la influencia de las propiedades superficiales del soporte sobre la actividad catalítica, se midió el punto isoelectrico de los catalizadores preparados. Los resultados mostraron que el pH superficial de los catalizadores estaba gobernado en gran medida por la naturaleza del soporte, variando desde 5,3 hasta 6,5 pH.

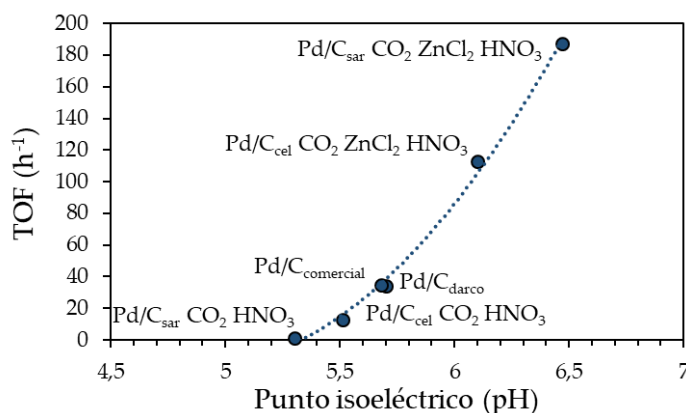


Figura 32. TOF en función del punto isoelectrico de los catalizadores.

La **Fig. 32** muestra claramente la dependencia de la actividad catalítica en función del punto isoelectrico del catalizador.

En este sentido la obtención de catalizadores con punto isoelectricos cercanos a valores neutros de pH, maximizan el rendimiento catalítico para la reacción.

Acorde a lo encontrado en la bibliografía, superficies catalíticas próximas a pH neutro, libres de aniones facilitan la adsorción de los grupos formatos en superficie. Como se muestra en la **Fig. 32**, se produjo una relación exponencial similar entre el TOF y el pH de la superficie catalítica, lo que propone que el pH determinado por los grupos funcionales del soporte al igual que las propiedades texturales y la química superficial, es de primordial importancia para lograr un alto rendimiento catalítico.

Este papel crucial de las características de la superficie de un soporte para determinar el rendimiento catalítico se puede analizar en base al mecanismo de la reacción, basado en la descomposición de formiato asistido por radicales hidrógeno, $H\cdot$, propuesto mayoritariamente en la bibliografía [57, 85]. Desde el punto de vista del mecanismo de reacción, la primera etapa del proceso cinético consiste en la absorción del reactivo (ácido fórmico) a la superficie de la fase activa. Dado que el medio de reacción es acuoso se precisa de materiales hidrofílicos que sean capaces de dispersarse en agua para aumentar el contacto entre el reactivo y la fase activa. Conocido este aspecto, profundizando en el mecanismo de reacción, el ácido fórmico se adsorbe sobre la superficie de paladio en la configuración trenzada de Trans-Pd (O)-Pd (H-O), como configuración más favorable para la energía, [57] figura I del esquema de

reacción. En una segunda etapa, el enlace H-O del ácido fórmico se escinde con una barrera energética de 44,7 kcal·mol⁻¹ (paso 1), para la formación del intermedio (II) HCOO⁻ con configuración Trans-Pd (O)-Pd (O) y un protón hidruro anclado al paladio (hidruro de paladio).

Posteriormente, esta especie se sometió a una homogeneización de la configuración de HCOO⁻ (III) con configuración Pd-(O) a trans-Pd-(H) con una barrera de energía de 14,2 kcal·mol⁻¹ (paso 2).

Después de esto, el intermediario de reacción III experimenta la escisión del enlace C-H, formando especies de Pd-H (IV) y CO₂ gaseoso con una barrera energética de 27,8 kcal·mol⁻¹ (paso 3). El ciclo catalítico se finaliza con la liberación de H₂ gaseoso por recombinación de los dos hidruros libres, con una barrera de energética de 80,3 kcal·mol⁻¹ (paso 4). Esta barrera energética de tan alto valor energético, indicó que la liberación final de H₂ es un paso determinante de la velocidad de la reacción [86].

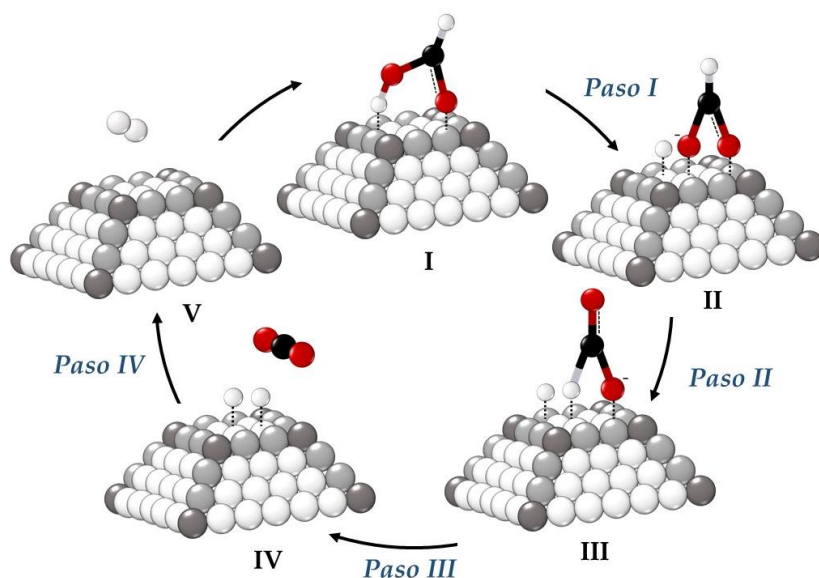


Figura 33. Mecanismo de reacción propuesto para la deshidrogenación de ácido fórmico. Adaptado de [57].

Basados en este mecanismo de reacción, condiciones ácidas superficiales facilitan la interacción entre los sitios ácidos y las moléculas del adsorbato para activarlas y aumentar la concentración superficial de ácido fórmico [87]. Sin embargo, concentraciones elevadas de protones superficiales no son deseadas debido a que pueden promover la recombinación de las especies formiato con

un protón ácido y/o retrasar la etapa de desprotonación posterior, lo que a su vez puede retrasar la descomposición de los iones formiato.

Por otra parte, para condiciones altamente alcalinas en donde la concentración de iones OH⁻ en solución es alta, la actividad del catalizador se vería retrasada, debido a la competitividad en la adsorción entre el ión formiato y los iones hidroxilos.

En consecuencia, una superficie catalítica próxima a pH neutro, es preferible a superficies ácidas o básicas para proporcionar condiciones deseables para la catálisis. En este sentido, se puede concluir que ajustar la naturaleza de un soporte para lograr un equilibrio entre los dos aspectos competitivos es muy importante para obtener una alta actividad catalítica.

5.1.1. Energía de activación.

Las energías de activación aparente para todos los catalizadores testados se calcularon usando un ajuste basado en la ecuación de Arrhenius, **figura 34**. Para ello, se mide la actividad catalítica a distinta temperatura y los valores de frecuencia de recarga fueron representados frente a la inversa de la temperatura en kelvin. Las energías de activación aparente encontrada para los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico, E_a fueron similares y próximos a 40 kJ/mol, valor próximo al reportado en la bibliografía para catalizadores monometálicos basados en paladio soportados sobre carbón. [53,88].

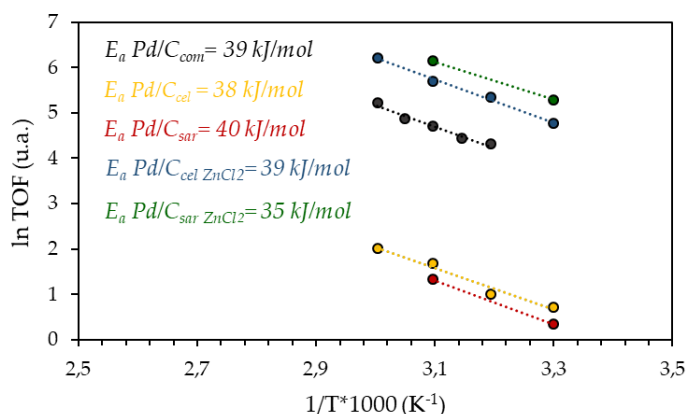


Figura 34. Cálculo de la energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius, para los catalizadores sintetizados.

Esto implica que todas las muestras presentan un tipo similar de sitio activo (Pd).

5.1.2. Test de estabilidad y reciclado.

En base a los resultados de actividad catalítica obtenidos para esta serie de catalizadores, se eligió uno de los catalizadores más prometedores, Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃, para evaluar su robustez, resistencia y estabilidad catalítica.

Para evaluar la estabilidad del catalizador en el medio de reacción se realizó un test de 25 horas en reacción, en las condiciones estándar de medida (Ver anexo I). Los resultados obtenidos para la producción de la corriente gaseosa en función del tiempo se muestran en la **figura 35**.

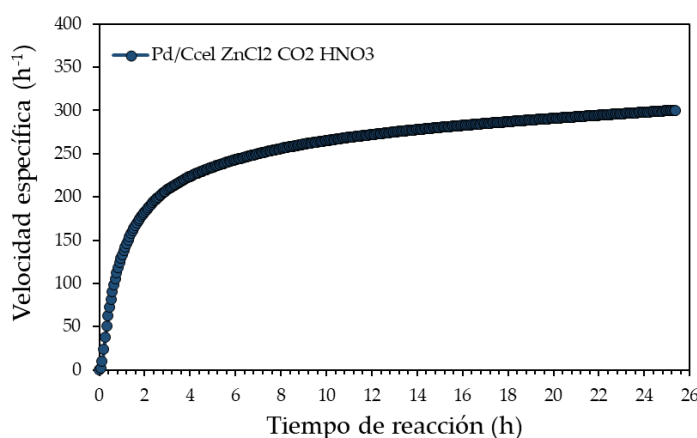


Figura 35. Velocidad específica para el catalizador Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃.

Como se muestra en la **figura 35**, tras seis horas de reacción la velocidad específica cae bruscamente, indicando la desactivación del catalizador. Sin embargo, tras 25 horas de reacción el catalizador continúa teniendo actividad, con una conversión final próxima al 30% y un valor de TOF de 145 h⁻¹. Así se determinó una desactivación del catalizador tras seis horas de reacción, sin llegar a perder su actividad catalítica por completo tras 25 horas de reacción mostrando una buena estabilidad en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico.

Por otro lado, y a fin de evaluar la robustez y la posibilidad de reutilización del catalizador, se realizó un test de reciclado basado en tres ciclos completos de reacción, **figura 36**.

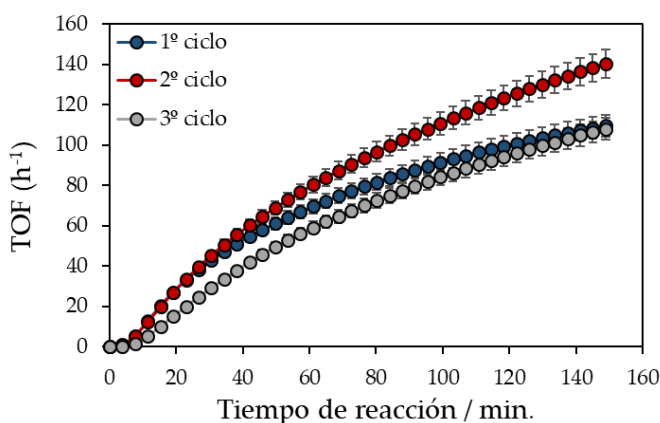


Figura 36. Test de ciclos de reciclabilidad para el catalizador Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃.

Al final de cada ciclo de reacción, el catalizador se separó del medio de reacción por filtración, se secó a temperatura ambiente (de Sevilla, 40°C) durante 12 h y luego se reutilizó. Como se muestra en la **figura 36**, la actividad catalítica aumentó ligeramente durante el segundo ciclo de reacción, con una pendiente inicial parecida al primer ciclo de reacción. Este efecto podría ser explicado por un aumento leve del tamaño de partícula de la fase activa hacia valores propuestos como óptimos en reacción, o por lavado de especies de ZnCl₂ en reacción, que, como se ha visto en otras reacciones durante la tesis doctoral, ocurre en medio acuoso. Posteriormente la velocidad específica para el tercer ciclo, mostró una disminución en la pendiente inicial, aunque se mantuvo sin ninguna pérdida aparente de actividad con respecto al primer ciclo de reacción, lo que indica que la actividad catalítica puede recuperarse casi por completo secando el catalizador a temperatura ambiente. Chan y colaboradores también informaron que el secado simple fue eficiente para regenerar un catalizador Pd/C [88]. Esta débil desactivación encontrada en el catalizador tras tres ciclos de reacción, podría estar explicada por un aumento en las propiedades texturales del soporte, que faciliten un buen equilibrio entre el número de sitios activos y la interacción mínima entre los adsorbatos. Mejorando de esta manera las repulsiones estéricas o espaciales, la competencia entre las interacciones adsorbato-fase activa, y la deslocalización electrónica mediada por el sustrato [89].

5.1.2.1. Evaluación de los catalizadores post-reacción.

También se observó una disminución continua en la tasa de producción de H_2 para los catalizadores testados, aunque esta tasa de desactivación fue diferente entre los diferentes catalizadores, siendo menor en los catalizadores con propiedades texturales más desarrolladas.

El comportamiento de desactivación del catalizador de Pd/C puede ser causado por la disminución de la concentración de $HCOOH$ con el tiempo de reacción o la desactivación del catalizador. Teniendo en cuenta que los catalizadores empleados muestran conversiones máximas del 20%, estamos trabajando en condiciones muy alejadas de conversiones completas en donde se pueda asumir la desactivación del catalizador por disminución de la concentración de $HCOOH$. Esto descartó la posibilidad de que la disminución en la tasa de producción de gas se debiera al consumo de $HCOOH$ con el tiempo de reacción. Por lo tanto, se puede concluir que la disminución en la tasa de producción de gas debe ser causada por la desactivación del catalizador, bien por eventos de sinterización o lixiviado de la fase activa, o por absorción de especies que actúen como venenos de la actividad. Para su determinación y aclaración se realizó un estudio de caracterización del catalizador Pd/C_{cel} $ZnCl_2$ CO_2 HNO_3 tras sus correspondientes tres ciclos de reacción, en comparación con el catalizador fresco.

Los patrones de DRX de los catalizadores antes y después de tres ciclos de reacción se muestran en la **fig. 37**.

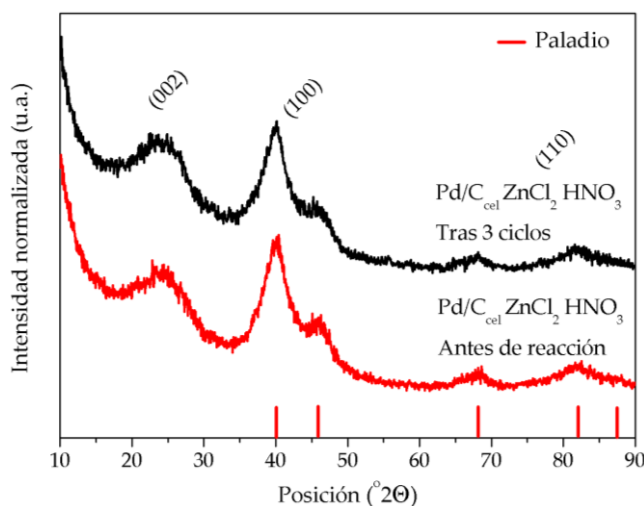


Figura 37. Difractograma de rayos x para el catalizador Pd/C_{cel} $ZnCl_2$ CO_2 HNO_3 antes de reacción y tras 3 ciclos de reacción.

Los picos de difracción a $2\theta = 40,4^\circ$, $46,8^\circ$ y $68,3^\circ$ corresponden respectivamente a los planos característicos {111}, {200} y {220} de la estructura cúbica centrada en las caras para paladio metálico.

Tabla 8. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX, tamaño, dispersión y carga de la fase activa calculados por TEM e ICP, para el catalizador Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃.

Catalizador	DRX			TEM		ICP
	Paladio	Carbón		Paladio		
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L _c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)	Carga metálica (ICP, %)
<i>Antes de reacción</i>	2,3	13	1,4	2,7 ± 1,3	46,7	10,4 ± 0,7
<i>Tras 3 ciclos</i>	2,9	13	1,4	3,2 ± 1,7	40,3	10,1 ± 0,6

La morfología y la carga de metal del catalizador de paladio se examinaron antes y después de la reacción catalítica por medio de TEM e ICP-AES. El análisis ICP-AES pone de manifiesto que existe una ligera pérdida en la carga metálica tras tres ciclos de reacción, disminuyendo la carga total en un 0,3% en peso para el catalizador post-reacción. Estos resultados estarían dentro del error cometido para la medida, por lo que se puede asegurar que no existen evidentes problemas de lixiviado de la fase activa durante la reacción.

Para el estudio de la morfología se realizó un análisis de TEM en donde se determinó el tamaño promedio de partícula y su distribución para el catalizador antes de reacción y usado. Una micrografía representativa TEM se muestra en la **Fig. 38**, en donde se observa una buena dispersión de las nanopartículas de paladio.

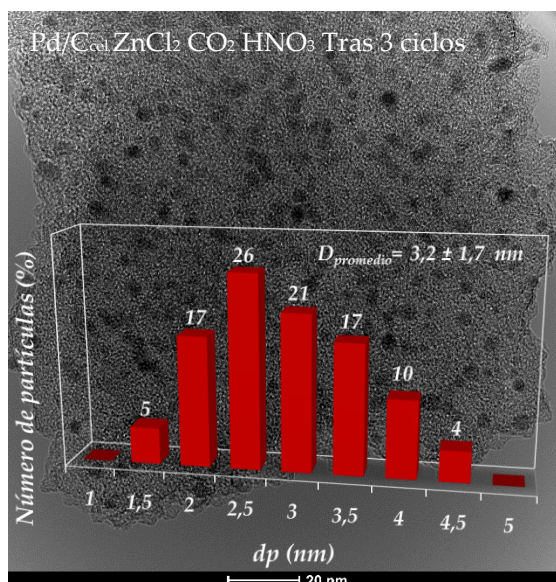


Figura 38. Micrografía TEM para el catalizador Pd/CeO₂ ZnCl₂ CO₂ HNO₃ tras tres ciclos de reacción.

El catalizador usado presenta partículas de Pd comprendidas mayoritariamente entre 1,5 y 4,5 nm. El tamaño de partícula medio de las nanopartículas de Pd aumentó ligeramente desde $2,7 \pm 1,3$ nm, en el caso de catalizador antes de reacción, hasta $3,2 \pm 1,7$ nm tras tres ciclos de reacción. Igualmente, se encontró una distribución más ancha con una menor proporción de tamaños de partículas de 1,5 a 2,5 nm y una mayor proporción de partículas entre 3 y 4,5 nm, **figura 39**. Este pequeño sinterizado de las partículas de paladio tras tres ciclos de reacción, no justifica una pérdida de la actividad catalítica.

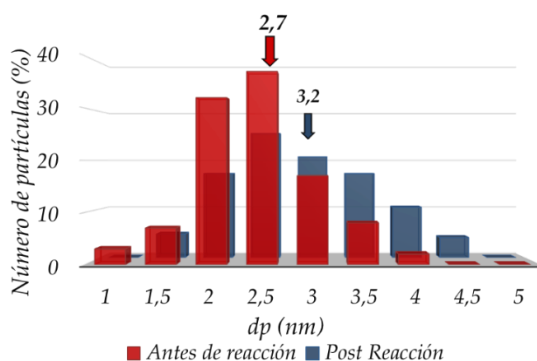


Figura 39. Distribución para el tamaño de partícula de los catalizadores frescos y tras tres ciclos de reacción.

Tras descartar posibles eventos para la desactivación de la fase activa por sinterizado y por lixiviado, se realizó un estudio por DTP-He, para evaluar la posible presencia de especies adsorbidas superficiales en el catalizador reaccionado que pudieran ser responsables de la desactivación.

Para ello se realizó un DTP-He acoplado a un espectrómetro de masas entre 50 y 700 °C de temperatura para el catalizador fresco y se repitió el ensayo para el catalizador tras tres ciclos de reacción. Los perfiles de las masas detectadas durante el proceso de desorción con la temperatura se presentan en la **fig. 40**.

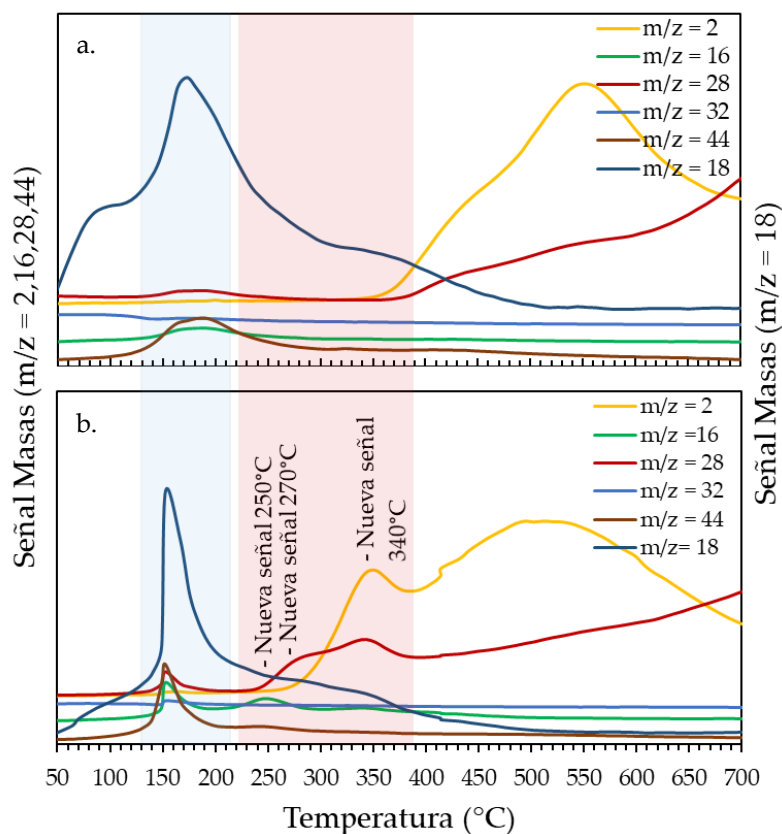


Figura 40. DTP-He catalizador Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃ **a.** antes de reacción, **b.** tras tres ciclos.

El catalizador antes de reacción presenta eventos de salida de masas $m/z = 18$ (H₂O), asociado a una deshidratación, entre 50 y 450 °C. Además, entre 150 y 250 °C, se encontró una señal de masas $m/z = 16, 18, 28$ y 44 , asociada a los posibles restos de los grupos acetatos absorbidos sobre la superficie del

catalizador, derivados de la descomposición del precursor de paladio empleado.

A mayor temperatura, entre 350 y 700 °C se encuentra una salida de masas $m/z = 2$ (H₂) asociada a una deshidrogenación.

Para el catalizador post-reacción, se encontró una mayor salida de masas $m/z = 16, 18, 28, 44$ a 170 °C. Además de esta mayor proporción de especies con masas $m/z 16, 18, 28, 44$, se observó una nueva señal de masas $m/z = 16, 28$, y 44 a una temperatura superior (250 °C) no encontrado en el catalizador antes de reacción. Acompañada de esta nueva señal, la masa $m/z = 28$ asociada a la salida de CO, muestra una nueva señal entre 250 y 400 °C, con dos máximos uno a 270 y otro a 340 °C, tampoco encontrada en el catalizador antes de reacción. Esta segunda señal, coincide con un máximo en la salida de la masa $m/z = 2$ asociada al hidrógeno. Estas nuevas señales podrían asociarse a la descomposición de restos de ácido fórmico absorbidos en la superficie del catalizador tras su reacción, filtrado y secado, **figura 40**.

Acorde a lo encontrado por Chaoquan Hu y cols [13], las señales de masas $m/z = 2$ y 44 , asociadas a H₂ y CO₂ exhibieron una intenso salida a aproximadamente 140 °C, y deberían relacionarse con la descomposición de los grupos oxigenados, como HCOOH, COOH y HCOO-. Los cálculos realizados por Hu y cols. [24], demostraron que el HCOOH en fase gaseosa se encuentra unido débilmente a la superficie de paladio, con una energía de unión de aproximadamente 38 kJ/mol, mientras que COOH y el HCOO pueden absorberse más fuertemente en la superficie [24]. Teniendo en cuenta la temperatura de descomposición, es más probable que la formación de H₂ y CO₂ a baja temperatura (140°C) provenga de la descomposición de HCOOH fisisorbido sobre la superficie de paladio mientras que la formación de H₂ y CO₂ a 340 °C, provenga de la descomposición de intermediarios de reacción tipo HCOO- o COOH [32,90].

Atendiendo al análisis anterior, se puede afirmar que la muy débil desactivación del catalizador de Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ HNO₃ se debe, principalmente, a la ocupación de los sitios activos por especies adsorbidas tipo HCOO-. Esta menor desactivación encontrada en el catalizador mesoporoso fue debido al desarrollo elevado de las propiedades texturales del soporte como su superficie específica y volumen de poro elevados, que permiten un buen equilibrio entre el número de sitios activos y la interacción mínima entre los adsorbatos, como se propuso con anterioridad. Mejorando de esta manera las repulsiones estéricas o espaciales, la competencia entre las interacciones

absorbato superficie de la fase activa, y la deslocalización electrónica mediada por el sustrato [89].

Para evaluar las propiedades electrónicas del catalizador post-reacción se realizó un estudio XPS para las muestras reducidas y post-reacción, **figura 41**.

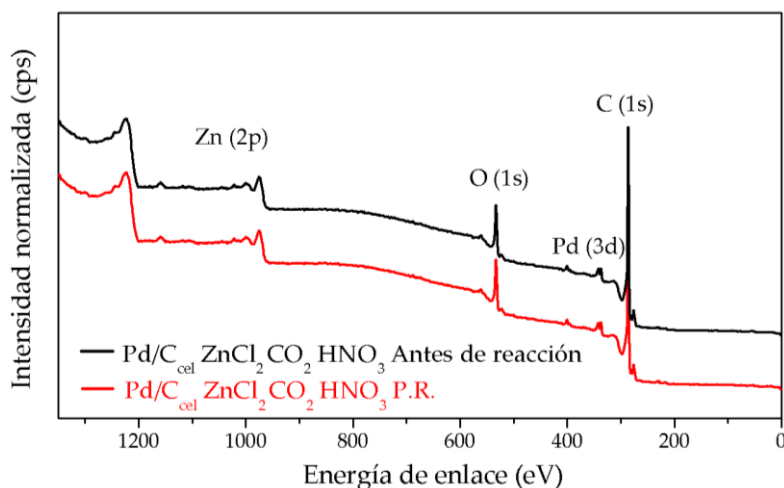


Figura 41. Espectro XPS general de los catalizadores reducidos y post reacción.

Basados en los espectros generales para ambos catalizadores, antes de reacción y tras reacción, se calculó la composición atómica superficial y los resultados se encuentran tabulados en la **tabla 9**.

Tabla 9. Composición atómica superficial de los catalizadores, calculada por XPS.

<i>Catalizadores</i>	C % At.	O % At.	Pd % At.	Zn % At.	Cl % At.	O/C At.
<i>Antes de reacción</i>	68,7	22,4	8,2	0,5	0,2	0,326
<i>Post reacción</i>	67,4	23,4	8,7	0,2	0,3	0,347

El análisis composicional atómico superficial muestra un incremento del porcentaje de oxígeno y una disminución del porcentaje de carbono en la muestra post reacción. Esto llevó hacia un marcado aumento de la relación O/C superficial, que indicaría o bien una oxidación de la superficie carbonosa tras reacción, o la presencia de especies oxigenadas adsorbidas en la superficie derivadas de los intermediarios de reacción. En vista a los resultados obtenidos,

asociamos este incremento del porcentaje de oxígeno a la presencia de especies intermediarias oxigenadas tipo $HCOO^-$ en la superficie del catalizador post-reacción, las cuales estarían llevando a la desactivación del mismo.

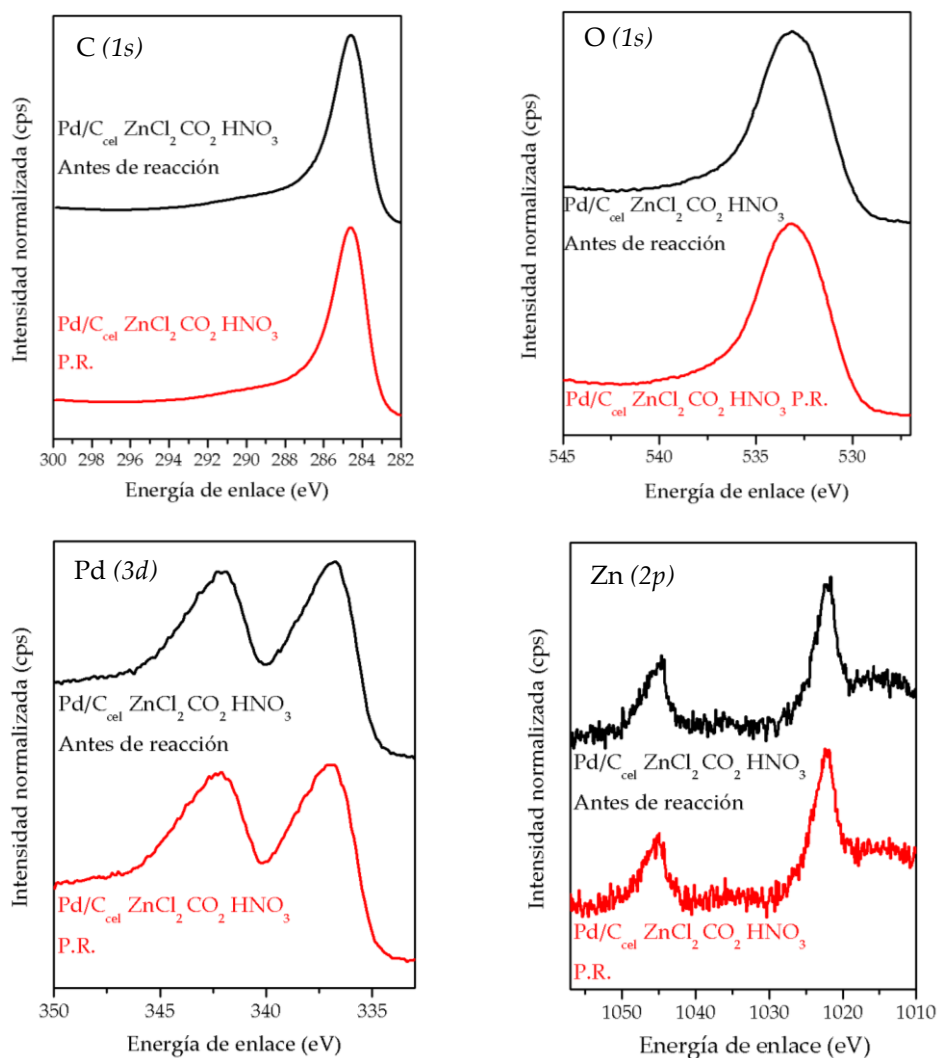


Figura 42. Espectro XPS de las muestras post reacción **a.** zona C (1s), **b.** zona O (1s) **c.** zona Pd (3d) y **d.** zona Zn (2p).

Como se muestra en la **fig. 42**, la energía de enlace de Pd 3d_{5/2} se localizó principalmente a 336,5 eV en la muestra reducida, lo que indica la presencia de una gran fracción de paladio metálico, con una pequeña proporción de especies

de Pd oxidadas, correspondientes a Pd^(II) (338 eV), siendo el PdO la especie más probable [91].

La deconvolución del espectro XPS para la zona de Pd en el catalizador antes de reacción, mostró que había aproximadamente un 35% de Pd²⁺ asociado a especies oxigenadas y un 65% de especies asociadas a Pd⁰. Esta observación está de acuerdo con la literatura, en la que Zhou encontró aproximadamente un 50% de las especies de Pd oxidadas (PdO y PdO_x) en una muestra de Pd/C reducida, con un tamaño promedio de partícula de Pd de 2,7 nm [50]. Esta contribución no varió significativamente tras reacción, encontrándose un 36% de especies asociadas a Pd^(II) y un 64% de especies asociadas a Pd⁰ en el catalizador post reacción.

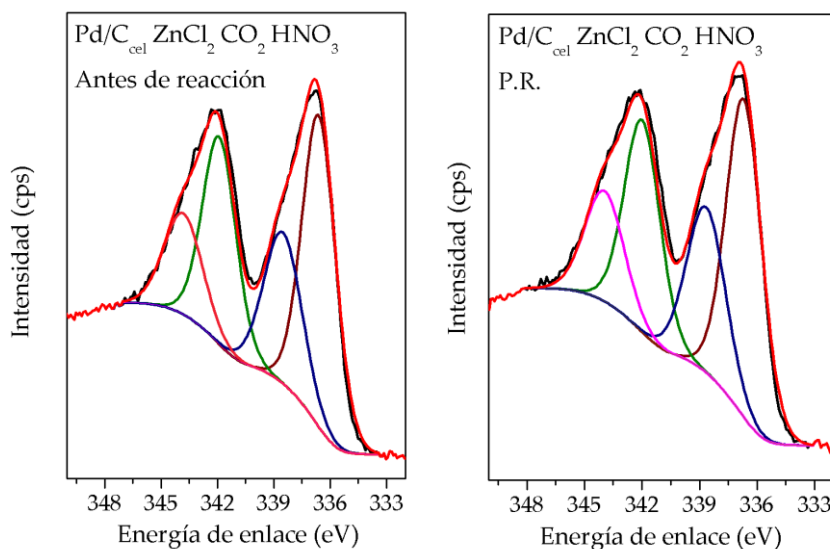


Figura 43. Espectro XPS zona Pd 3d5/2 de las muestras antes de reacción y post reacción

El elevado porcentaje de Pd^(II) obtenido por XPS, muy alejado de la ratio obtenida por DRX, hace pensar que la estructura que se pudiera estar dando fuese una estructura tipo core-shell, en donde el paladio metálico, se encontrara cubierto por una capa de poco espesor de óxido de paladio (II).

6. Influencia del pH de la reacción.

Atendiendo al mecanismo de reacción que ha sido propuesto en la literatura para la deshidrogenación de ácido fórmico, parece que el pH del medio de reacción puede tener una influencia determinante en la actividad catalítica.

En este último apartado del capítulo V se evaluó la influencia del pH de reacción, haciendo uso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma Aldrich CAS: 1310-73-2) como agente regulador del pH y de un catalizador comercial 10% Pd/C_{activado}. Se estudiaron pH desde 2,2, pH aproximado de una disolución 1 M de ácido fórmico, hasta pH 6,5, subiendo el pH con soluciones acuosas de NaOH de concentración 10 M. Con ayuda de un pH incorporado al reactor en el sistema experimental, se siguió en continuo el pH durante la reacción y los resultados obtenidos tanto para el TOF como para el pH con respecto al tiempo de reacción, se presentan en la **figura 44**.

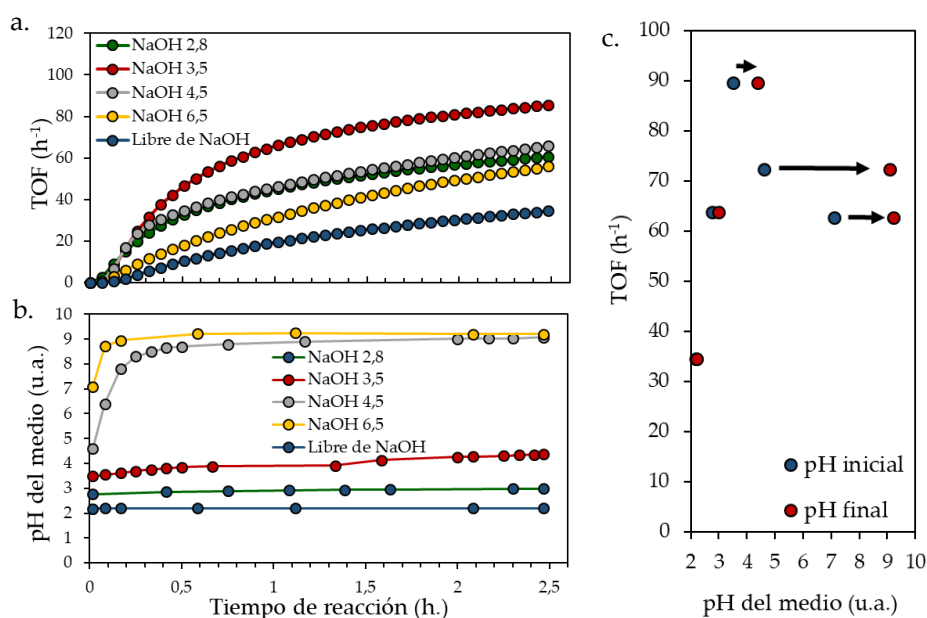


Figura 44. TOF del catalizador Pd/C_{comercial} para el efecto del pH del medio ajustado con hidróxido sódico **b.** Evolución del pH del medio durante la reacción y **c.** TOF en función del pH inicial y final del medio de reacción.

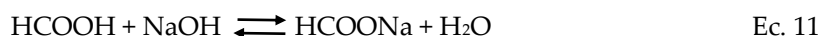
Se encontró que la actividad catalítica aumentaba considerablemente con el aumento del pH de la solución, hasta un máximo para pH próximos a 3,5. Para

pH de 4,5 y 6,5 la actividad catalítica encontrada mejoraba la del ácido fórmico sin adición de base, sin superar las dos anteriores a pH más ácidos. Tal y como ha sido propuesto, el formiato es el primer intermediario de reacción, por lo que la generación de formiato sódico mediante la adición de sosa, debe aumentar la velocidad de reacción y las prestaciones catalíticas del sistema.

Siguiendo el valor del pH con respecto al tiempo de reacción, se encontró que el pH se mantenía aproximadamente constante para los ensayos en los que el pH se fijó a 2,8 y 3,5, además del testeo del ácido fórmico libre de NaOH. Sin embargo, el pH del medio evolucionó muy rápidamente hacia valores alcalinos (pH≈ 9,2), cuando se intentó fijar el pH a valores de 4,5 y 6,6.

Acorde con este hecho, ha sido reportado que la descomposición del ácido fórmico también depende en gran medida de la presencia de aniones adsorbidos [92]. En consecuencia, un medio de reacción neutro es preferible a un medio ácido o básico para proporcionar un ambiente deseable para la catálisis. En este sentido, se puede concluir que ajustar la naturaleza de un soporte para lograr un equilibrio entre los dos aspectos competitivos es muy importante para obtener una alta actividad catalítica.

La adición de hidróxido sódico al ácido fórmico para regular el pH, se puede explicar según el siguiente ajuste ácido-base, ec. 11:



Este equilibrio forma una solución tampón o reguladora ácido fórmico-formiato sódico, con pK_a próximo a 3,75, cuya constante de equilibrio es igual a 1,77·10⁻⁴, ec. 12.

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \quad \text{Ec. 12}$$

Por la que la reacción tampón, ocurre mol a mol, es decir un mol de fórmico reacciona con un mol de NaOH para formar un mol de formiato sódico.

En este sentido, partíamos de una solución 1 M de 0,1 L de ácido fórmico (0,1 moles de HCOOH). Para modificar el pH usamos una solución 10 M de NaOH y añadimos 3,5 ml, para modificar el pH a 2,8, es decir, empleamos 0,035 moles de NaOH. Para fijar el resto de pH se emplearon, 0,085 moles, 0,116 moles y 0,185 moles de NaOH, para pH 3,5, 4,5 y 6,6, respectivamente. De esta manera, y según el equilibrio de la reacción tampón, existe un exceso de NaOH para pH

4,5 y 6,6, lo que hace aumentar considerablemente el pH de la solución, manteniendo iones OH^- libres en solución. En base a esto la actividad catalítica se ve empobrecida cuando el pH aumenta considerablemente debido a la presencia de iones OH^- en el medio. Para condiciones altamente alcalinas en donde la concentración de iones OH^- en solución es alta, la actividad del catalizador se vería retardada, debido a la competitividad en la adsorción entre el ión formiato y los iones hidroxilos. Atendiendo a estos resultados sobre la influencia del pH del medio, se modificó el pH del medio con soluciones acuosas concentradas de otras bases fuertes, como la litasa, $LiOH$ 4 M, (Sigma Aldrich, CAS: 1310-65-2), la potasa, KOH 10 M (Sigma Aldrich, CAS: 1310-58-3) y el amoníaco, NH_3 concentrado (Sigma Aldrich; CAS: 7664-41-7). Se emplearon soluciones concentradas en todos los casos, para añadir la cantidad mínima de volumen y de esta manera no modificar el volumen de reacción considerablemente.

Los resultados obtenidos para la influencia de la naturaleza de la base fuerte y el pH, para el catalizador comercial 10% $Pd/C_{comercial}$ se encuentran en la **figura 45.**

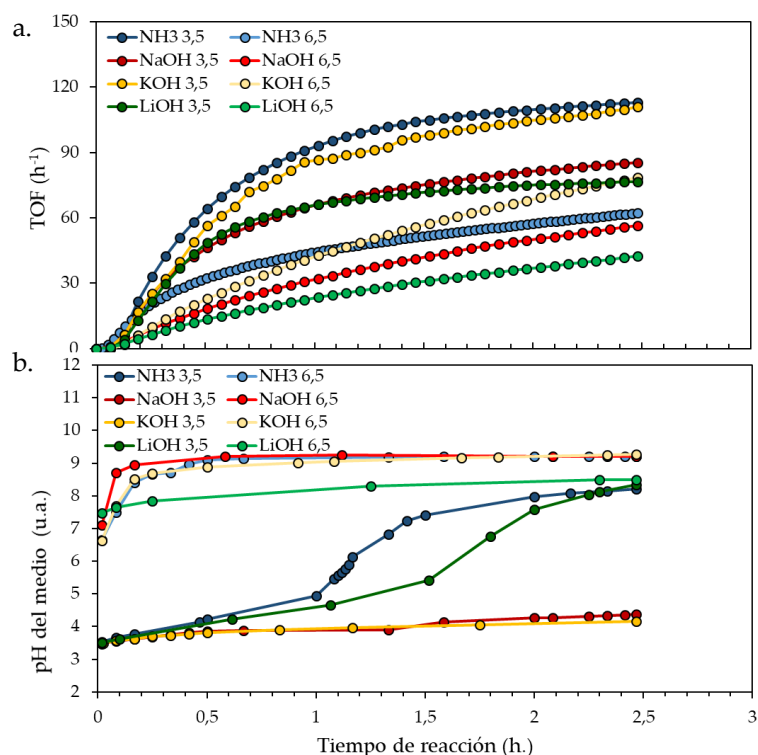


Figura 45. a. TOF para el catalizador $Pd/C_{comercial}$ y b. pH del medio en función del tiempo de reacción.

Como comportamiento común a todas las bases, la actividad catalítica a pH 3,5 fue superior siempre al uso de la misma base a pH superior (6,5). Y esta diferencia aumentaba en la siguiente secuencia NH₃ > Li⁺ > Na⁺ > K⁺, que es directamente proporcional al aumento del radio catiónico en la serie Li⁺ < Na⁺ < K⁺, **figura 46**.

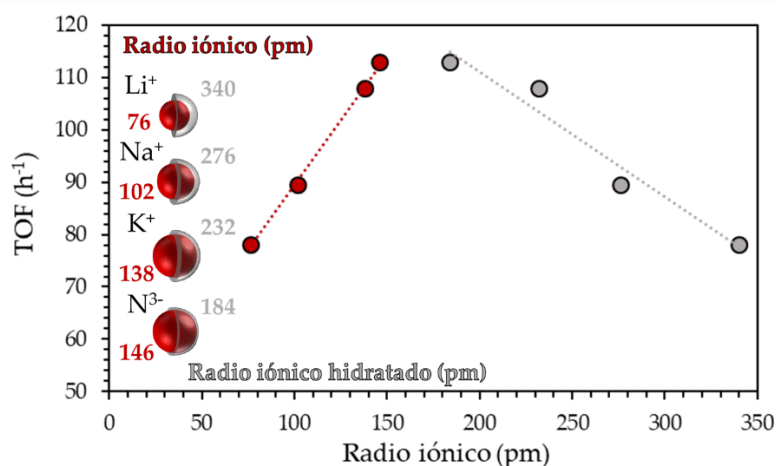


Figura 46. TOF para el catalizador Pd/C_{comercial} en función del radio iónico y el radio iónico hidratado de la base empleada.

Sin embargo, a medida que aumentan los radios cristalinos, los radios de los cationes hidratados disminuyen [93]. Como resultado, los iones de potasio, que tienen el radio mínimo de iones hidratados en la serie indicada, poseen la mayor movilidad y la capacidad de formar enlaces más fuertes con sitios aniónicos, mediante interacciones de Coulomb.

Por otro lado, el uso de amoníaco puede tener otra importante implicación en el mecanismo de reacción, que provoque ese aumento en la actividad catalítica. Y es que, los grupos aminos pueden actuar como eliminadores de protones en el soporte, presentando un efecto benigno y facilitando la deshidrogenación del ácido fórmico, aumentando su actividad catalítica [94].

En la **figura 45**, se muestra como pH superiores a 5 provocan un aumento exponencial del pH de la disolución hasta pH próximos a 9. En este caso la explicación es la misma que para el caso anterior, cuando la base se encuentra en exceso la solución reguladora se desplaza y la base se mantiene tal cual, en solución, aumentando bruscamente el pH del medio.

Aunque, a priori, pH básicos no son deseados debido a que las prestaciones catalíticas del catalizador disminuyen por la competencia de los iones OH^- con los iones formiato, al representar la producción volumétrica de ambos gases y su correspondiente ratio, se observó un hallazgo interesante.

En la **figura 47**, se muestra la producción volumétrica de hidrógeno (a) y de dióxido de carbono (b), para la descomposición de ácido fórmico a pH básico (6,5) con las distintas bases.

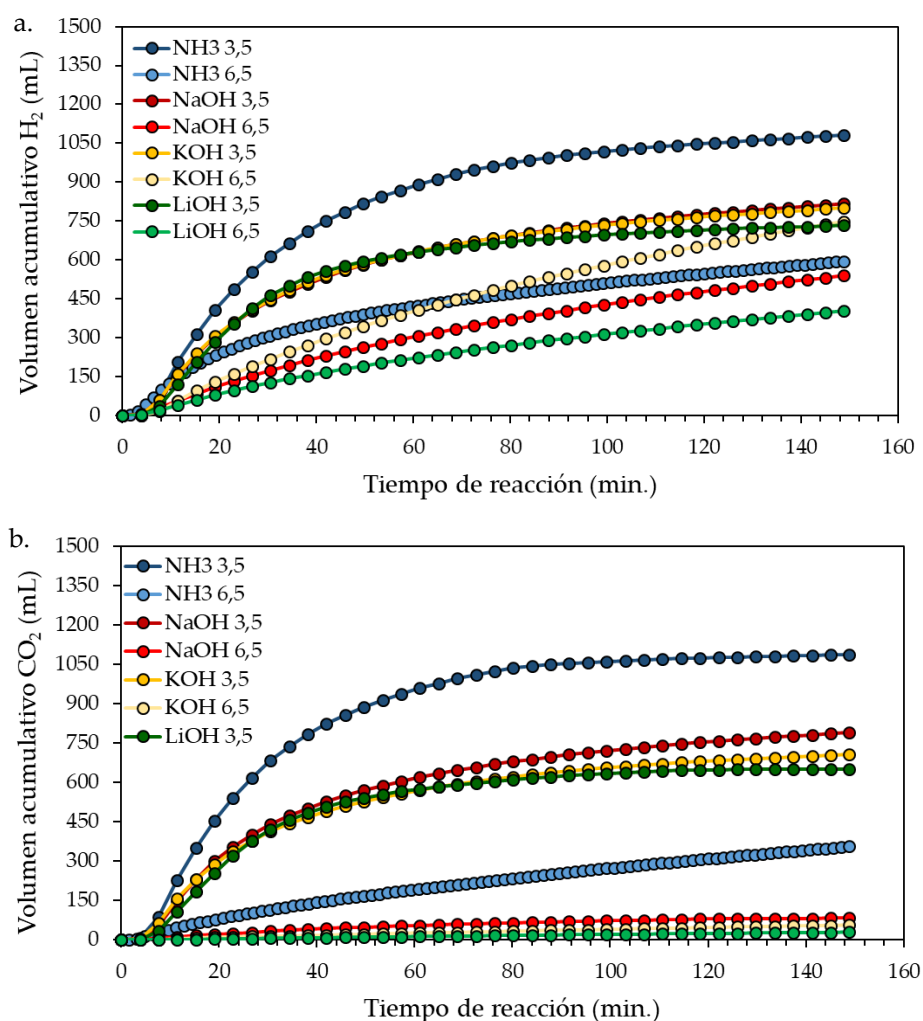


Figura 47. Producción volumétrica acumulativa de **a.** H_2 y **b.** CO_2 para la deshidrogenación de ácido fórmico a diferente pH.

Como se muestra en la **figura 47b**, en condiciones básicas, la producción de CO_2 se inhibe disminuyendo casi por completo. Sin embargo, la producción volumétrica de hidrógeno, (**Fig. 47a**) aunque disminuye también con respecto al uso de medios ácidos, se hace notable en la corriente de producción.

Para el análisis de este hecho se representó la relación volumétrica de H_2 frente a CO_2 con respecto al tiempo, **figura 48**.

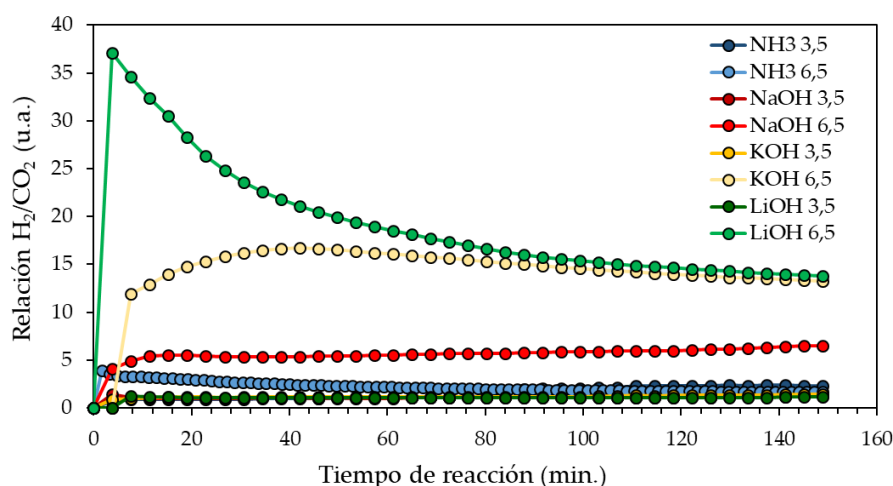


Figura 48. Relación volumétrica H_2/CO_2 en función del pH del medio de reacción y la base empleada.

En este sentido, se encontró que para pH ácidos (cercanos a 3,5) la relación volumétrica de los gases era 1 o muy próxima a 1. Sin embargo, el empleo de un medio básico (cercano a 9), provoca la disminución de la producción de CO_2 , con respecto a H_2 , desviando el valor de la relación de ambos gases desde 1 hasta 15, **figura 48**.

Dado que la reacción de descomposición es mol a mol, un mol de hidrógeno debería llevar asociado al formación de un mol de CO_2 , por lo que cualquier desviación en la salida de CO_2 , indicará que este dióxido de carbono se está quedando retenido en el medio de reacción.

Para evaluar este posible efecto, se realizaron los siguientes ensayos, en donde se le ajustó el pH a una solución de ácido fórmico 1 M de 100 mL, a 3,3 y 6,5 con amoníaco concentrado. Una vez ajustado el pH y sin el uso de ningún catalizador, se le burbujea una corriente de 5 mL/min de CO_2 gaseoso a ambas

soluciones y se mide el pH con respecto al tiempo. Los resultados encontrados se muestran en la **figura 49**.

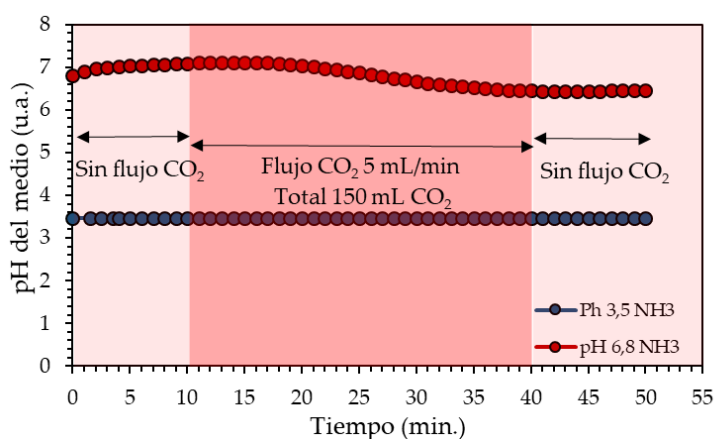


Figura 49. Influencia del pH para la absorción de CO₂ en el medio de reacción.

Así se encontró, que la solución fijada a pH 3,5 no mostró variación ninguna con la introducción de CO₂ a la mezcla de reacción, sin modificar el pH ni alterar la salida de CO₂ del reactor.

Sin embargo, cuando se repitió el mismo procedimiento para la solución a pH 6,8, durante los 10 primeros minutos en donde el flujo de CO₂ no se había introducido el pH aumentaba ligeramente hacia valores alcalinos. Una vez se abre la corriente de CO₂, el pH de la solución disminuye hacia pH próximos a 6,4, y a la salida el porcentaje volumétrico de CO₂ fue inferior al de la entrada, sugiriendo una posible disolución del CO₂ en el medio de reacción. Una vez cortado el flujo de CO₂ el pH vuelve a subir hacia valores más alcalinos.

Probablemente, al aumentar la basicidad del medio y dado que la solubilidad del CO₂ en agua aumenta con la basicidad del medio, lo que esté ocurriendo sea esto. Es bien sabido que el CO₂ reacciona con el agua según la siguiente expresión, ec. 13.



Sin embargo, a pH moderados (por encima de 6,4) el ácido carbónico descompone hacia el bicarbonato según la siguiente expresión, ec. 14:



Esta reacción justificaría la mayor disolución de CO₂ en medio básico con la correspondiente caída del pH dada la generación de protones. Esto hace del medio básico un medio acorde para la producción de corrientes de H₂, libre de contaminantes ambientales, idóneos para su empleo directo en celdas de combustible tipo PEM.

Basados en el estudio anterior de la influencia del pH se repitió este experimento usando las condiciones optimizadas para el catalizador comercial, sobre el resto de catalizadores preparados para esta reacción catalítica. Así para el ajuste del pH se usó una solución de amoníaco concentrado y el pH se fijó a 3,5.

Los resultados encontrados sobre la actividad catalítica en términos de la frecuencia de recarga, TOF y el pH del medio de reacción en función del tiempo se muestran en la **figura 50**.

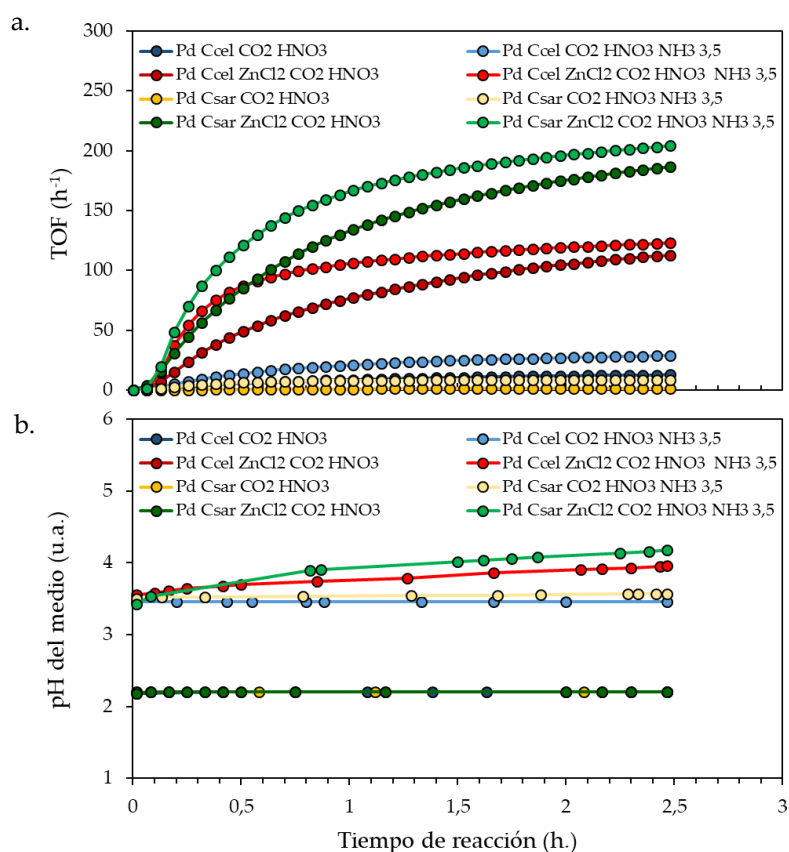


Figura 50. a. TOF de los catalizadores sintetizados a pH 3,5 y pH 2,2 y b. pH del medio en función del tiempo de reacción.

Como tendencia general, se puede decir que un aumento del pH hasta 3,5 con el uso de una base como por ejemplo amoníaco, provoca en todos los casos un aumento de la actividad catalítica, con respecto a la solución de ácido fórmico libre de base. Con respecto al pH del medio, para los catalizadores libre de base se mantuvieron constantes en 2,2 en todos los casos durante el tiempo de medida. Mientras que para los ensayos en los que el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco, se encontraron valores próximos a pH 4 tras las 2,5 horas de reacción, sin encontrar ningún aumento del pH a valores alcalinos durante toda la reacción en ninguno de los casos.

Basados en el mecanismo de reacción, condiciones ácidas facilitan la interacción entre los sitios ácidos y las moléculas del ácido fórmico para activarlas y aumentar la concentración superficial de ión formiato [87]. Sin embargo, concentraciones elevadas de protones superficiales no son deseadas debido a que pueden promover la recombinación de las especies formiato con un protón ácido y/o retrasar la etapa de desprotonación posterior, lo que a su vez puede retrasar la descomposición de los iones formiato.

El aumento de la actividad catalítica, está asociado a la formación del ión formiato en presencia de una base fuerte, el cual ha sido propuesto como primer intermediario de reacción.

En base a estos resultados, se decidió estudiar soluciones compuestas por formiatos de distinta naturaleza y los resultados encontrados se discuten en el siguiente apartado.

6.1. Estabilidad con formiatos sódico y amónico.

En función del mecanismo de reacción propuesto en la bibliografía, donde las especies formiato son intermediarios de reacción, se realizó un estudio en donde el reactivo de reacción, se modificó poniendo directamente soluciones de 100 mL de formiato sódico y formiato amónico, 1 M, manteniendo el resto de parámetros constantes.

La mejora de la actividad catalítica por adición de especies formiato se ha observado para mezclas tampón ácido fórmico-formiato sódico (AF-FS) en muchos estudios previos [43, 95-97]. También se encontró [91] que una concentración relativamente alta de H^+ y $HCOO^-$ es crucial para la deshidrogenación rápida y continua de la mezcla de AF-FS. El papel vital de $HCOO^-$ en la deshidrogenación de los sistemas basados en ácido fórmico posiblemente se relaciona con cuatro aspectos: (1) El $HCOO^-$ se propone como el intermedio activo durante la deshidrogenación de ácido fórmico [95, 96]. La adsorción directa de $HCOO^-$ induce la absorción de ácido fórmico sobre la superficie del catalizador en una configuración especial, facilitando el proceso de deshidrogenación; (2) El $HCOO^-$ es un agente reductor más fuerte que el ácido fórmico, lo cual favorece la total reducción de paladio en paladio metálico [43]; (3) la adición de formiato amónico (FA) disminuye la acidez del ácido fórmico, mejorando la estabilidad del catalizador de paladio; (4) El $HCOO^-$ es una especie más activa que el ácido fórmico, pudiendo también descomponerse en la superficie del catalizador de Pd/C para producir hidrógeno y CO_2 , como se muestra en la Fig. 51.

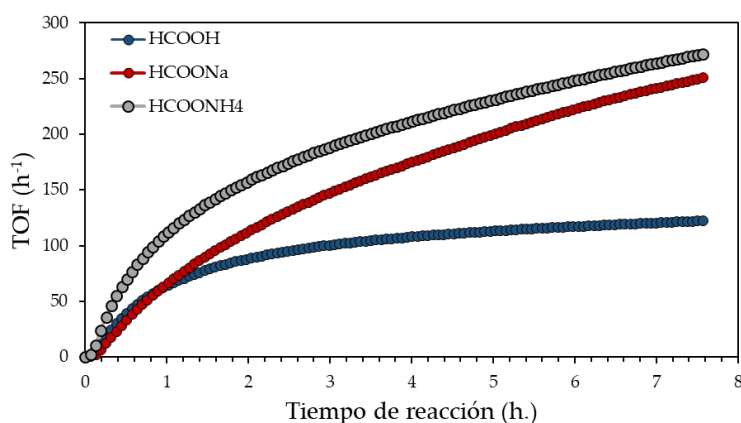


Figura 51. Actividad catalítica para la deshidrogenación de formiatos sódico y amónico vs ácido fórmico.

Como se observó, la deshidrogenación de formiatos tanto sódico como amónico, presenta una mejor actividad catalítica, siendo ésta más notable a largos tiempos de reacción (por encima de 1,5 h.). La actividad catalítica en término de TOF obtenido para los correspondientes formiatos, tras más de 7,5 h. de reacción fue próximo a 270 h^{-1} , casi un 55% más elevado del obtenido para el mismo catalizador en la deshidrogenación de ácido fórmico ($\approx 122\text{ h}^{-1}$).

Aunque ambos formiatos se mostraron más activos que el propio ácido fórmico con la misma concentración, el formiato sódico mostró una menor actividad que el formiato amónico con el tiempo, proponiéndose como un medio de almacenamiento de hidrógeno más atractivo que el formiato sódico. La única diferencia es la presencia de NH_4^+ en el formiato amónico en lugar de Na^+ . Por lo tanto, la mayor actividad debe atribuirse al papel del NH_4^+ . Lin y cols. [98] señalaron que el NH_4^+ podría facilitar la producción de hidrógeno al ser un agente dador de protones H^+ , lo que podría justificar esta leve mejoría de la actividad catalítica cuando se emplea formiato amónico en contra partida del sódico.

Atendiendo al punto 1 sobre la justificación del papel vital del formiato en reacción, se midieron las velocidades específicas relativas de la reacción, para el formiato amónico y el ácido fórmico, **figura 52**.

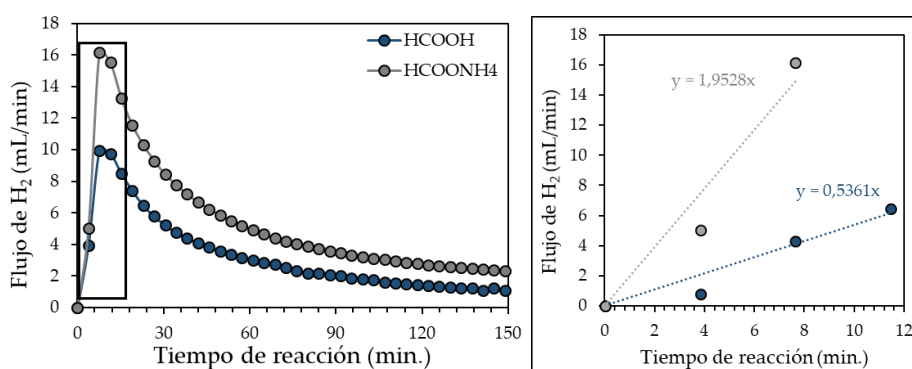


Figura 52. Ajuste velocidad específica relativa del catalizador $Pd/C_{cel} ZnCl_2 CO_2 HNO_3$ para la deshidrogenación de $HCOOH$ y $HCOONH_4$.

Encontrándose un claro aumento de la velocidad específica relativa, para la deshidrogenación de formiato amónico, con una mayor pendiente 1,95 frente a 0,54 para el ácido fórmico. Estos resultados podrían poner de manifiesto la veracidad sobre la hipótesis propuesta del formiato como intermediario de la reacción, ayudando a la adsorción del ácido fórmico en superficie de una

disposición específica que facilite el mecanismo de deshidrogenación, aumentando la velocidad específica.

Por último y acorde al punto 3, se quiso comprobar la estabilidad del catalizador en función del agente deshidrogenante. Ha sido propuesto con anterioridad que el empleo de formiatos, como por ejemplo el formiato amónico, al presentar un pH más alcalino, disminuyen la acidez del medio con respecto al uso de ácido fórmico, aumentando la estabilidad del catalizador. Para ello, se realizaron dos ensayos de estabilidad a 25 horas, fijando las condiciones de trabajo a las condiciones experimentales previamente establecidas, y variando tan sólo el agente deshidrogenante, entre ácido fórmico y formiato sódico. Los resultados obtenidos se muestran en la **figura 53**.

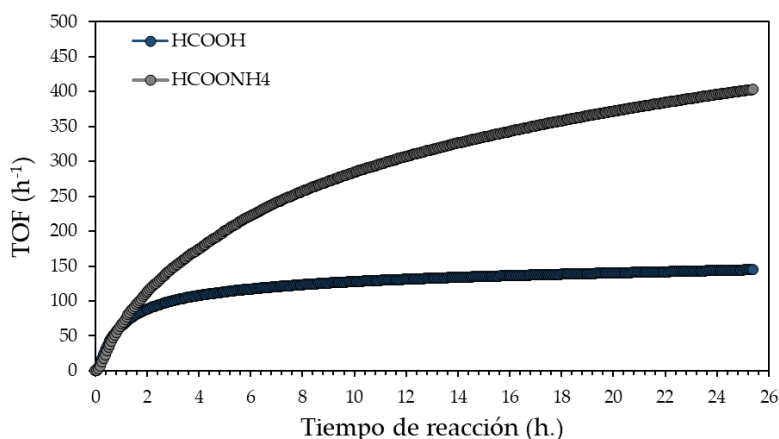


Figura 53. Test de estabilidad para el catalizador $Pd/C_{cel} ZnCl_2 CO_2 HNO_3$ a 25 horas para soluciones de formiato amónico y ácido fórmico.

Como se puede observar, el empleo de formiato sódico como agente deshidrogenante, proporciona una mejor actividad catalítica hacia la deshidrogenación, que el uso de ácido fórmico, encontrando valores de TOF 3 veces superiores tras 25 horas de reacción. De esta manera, se pudo comprobar, que el empleo de formiato amónico, alargaba la durabilidad del sistema catalítico en reacción, dotándolo de una mayor estabilidad en el tiempo, volviendo a dejar claro que el pH de la disolución del medio y de la superficie catalítica juegan un factor importante en la reacción, como ha sido propuesto con anterioridad.

7. Conclusiones parciales.

Se diseñó un equipo de medida experimental casero, para la realización de la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico en medio líquido. La deshidrogenación de ácido fórmico en agua a 50 °C y presión atmosférica se investigó sobre diferentes catalizadores biomásicos basados en paladio, soportados sobre los distintos carbones vegetales. Como soportes catalíticos se usaron, un carbón activo comercial (C_{darco}), y unos carbones vegetales obtenidos por pirólisis en atmósfera de CO₂ utilizando celulosa o sarmiento de vid, como biomasa residual a valorizar. A modo de comparación, para evaluar el efecto de las propiedades texturales de los soportes, se emplearon catalizadores soportados sobre carbones modificados mediante una activación química con ZnCl₂ y HNO₃ para mejorar la superficie específica y desmineralizar la biomasa residual.

Se encontró que la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico, era sensible a la estructura, determinando la implicación en la actividad catalítica de los átomos situados en la zona de defecto y los átomos de baja coordinación.

Además, se demostró que no existía una tendencia lineal entre la carga metálica del catalizador y la actividad catalítica en términos de TOF, indicando que el tamaño de partícula y su dispersión presentaban una mayor influencia.

Se estableció una fuerte dependencia del pH de la superficie del catalizador con la actividad catalítica en términos de TOF. En donde superficies catalíticas próximas a pH neutros se veían favorecidas para la deshidrogenación de ácido fórmico.

Por otro lado, se consiguió demostrar que un aumento en el desarrollo de las propiedades texturales del soporte de carbón, favorecía la difusión intrapartícula de los reactivos hacia la fase activa, provocando un aumento en la actividad catalítica de la reacción de deshidrogenación y retardando la desactivación del catalizador.

Del mismo modo, con el control del pH del medio de reacción, se consiguió mejorar las prestaciones catalíticas de los catalizadores testados, tomando el control de la corriente de producción gaseosa. En este sentido se demostró, que, variando el pH hacia pH alcalinos, se conseguía secuestrar parte del CO₂ producido generando una corriente de hidrógeno puro, preparada para ser alimentada en la pila de combustible.

8. Referencias bibliográficas.

- [1]. Park S, Vohs JM, Gorte RJ. *Nature* 404 (2000) 265.
- [2]. Baykara SZ. *Int. J. Hydrogen Energy* 30(2005) 545.
- [3]. Schlapbach L, Züttel A. *Nature* 414 (2001) 353.
- [4]. Eberle U, Felderhoff M, Schuth F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 48 (2009) 6608.
- [5]. Durbin D, Malardier-Jugroot C. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 4595.
- [6]. Paster M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 14534.
- [7]. Ting S.-W., Cheng S., Tsang K.-Y., van der Laak N. and Chan K.-Y., *Chem. Commun.* (2009) 7333.
- [8]. Yoo J. S., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K. and Studt F., *ACS Catal.* 4 (2014) 1226.
- [9]. Joó F *Chem. Sus. Chem.* 1 (2008) 805.
- [10]. Grasemann M, Laurenczy G *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8171.
- [11]. Hull JF., Himeda Y., Wang WH., Hashiguchi B., Periana R., Szalda DJ., Muckerman JT., Fujita E. *Nat Chem* 4 (2012) 383.
- [12]. Roldan A, Hollingsworth N, Roffey A, Islam HU, Goodall JBM, Catlow CRA, Darr JA, Bras W, Sankar G, Holt KB, Hogarth G, De Leeuw NH. *Chem. Commun.* (2015) 7501.
- [13]. Chaoquan Hu, Jayasree K. Pulleri, Siu-Wa Ting, Kwong-Yu Chan *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 381.
- [14]. Loges B, Boddien A, Gartner F, Junge H, Beller M. *Top Catal.* 53 (2010) 902.
- [15]. Loges B, Boddien A, Junge H, Beller M. *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 3962.
- [16]. Junge H, Boddien A, Capitta F, Loges B, Noyes JR, Gladiali S, Beller M. *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 1603.
- [17]. Loges B, Boddien A, Junge H, Noyes JR, Baumann W, Beller M. *Chem. Commun.* (2009) 4185.
- [18]. Fellay C, Dyson PJ, Laurenczy G. *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 3966.

- [19]. Morris DJ, Clarkson GJ, Wills M. *Organometallics* 28 (2009) 4133.
- [20]. Boddien A, Junge H. *Nat. Nanotechnol* 6 (2011) 265.
- [21]. Eley DD, Luetic P. *Trans Faraday Soc* 53 (1957) 1483.
- [22]. Yurderi M., Bulut A., Zahmakiran M. and Kaya M., *Appl. Catal. B: Env.* (2014) 160.
- [23]. Yu W.-Y., Mullen G. M., Flaherty D. W. and Mullins C. B., *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 11070.
- [24]. Hu C., Ting S.W., Tsui J. and Chan K.-Y., *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 6372.
- [25]. Dia L., Zhang J., Ma C., Tuc X., Zhang X., *Catal. today* (2019).
- [26]. Della Pina C, Falletta E, Prati L, Rossi. *Chem Soc Rev* 37 M (2008) 2077.
- [27]. Roucoux A, Schulz J, Patin H. *Chem Rev* 102 (2002) 3757.
- [28]. Daniel MC, Astruc D *Chem Rev* 104 (2004) 293.
- [29]. Sankar M, Dimitratos N, Miedziak PJ, Wells PP, Kiely CJ, Hutchings GJ *Chem Soc Rev* 41 (2012) 8099.
- [30]. Prati L, Villa A (2014) *Acc Chem Res* 47:855.
- [31]. Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin DJ, Whyman R *Chem Commun* (1994) 801.
- [32]. Bulushev DA, Beloshapkin S, Ross JRH *Catal. Today* 154 (2010) 7.
- [33]. Sanchez F, Motta D., Roldan A., Hammond C, Villa A., Dimitratos N., *Top. Catal.* 61 (2018) 254.
- [34]. Jeon H., Chung Y.M., *Appl. Catal. B: Environ.* 210 (2017) 212.
- [35]. Zacharska M., Bulusheva L.G., Lisitsyn A.S., Beloshapkin S., Guo Y.N., Shlyakhova E.V., Podyacheva O.Y., Leahy J.J., Okotrub A.V., Bulushev D.A., *ChemSusChem* 10 (2017) 72.
- [36]. Zhu Q.-L., Xu Q., *Chemistry* 1 (2016) 220.
- [37]. Schrage K. and Burwell R. L., Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4549.

- [38]. Dorling T. A. and Moss R. L., *J. Catalysis* 5 (1966) 111.
- [39]. Carter J. L., Cusumano J. A. and Sinfelt J. H., *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2257.
- [40]. Yates D. J. C. and Sinfelt J. H., *J. Catalysis* 8 (1967) 348.
- [41]. van Hardeveld R. and van Montfoort A., *Surface Sci.* 4 (1966) 396.
- [42]. Lan G., Yang Y., Wang X., Han W., Tang H., Liu H., Li Y., *Microp. Mesop. Mat.* 264 (2018) 248.
- [43]. Zhou X, Huang Y, Xing W, Liu C, Liao J, Lu T. *Chem. Commun.* (2008) 3540.
- [44]. Tedsree K, Li T, Jones S, Chan CWA, Yu KMK, Bagot PAJ, et al. *Nat Nanotechnol.* 6 (2011) 302.
- [45]. Navlani-García M., Mori K., Nozaki A., Kuwahara Y. and Yamashita H., *Chemistry Select* 1 (2016) 1879.
- [46]. Jeon H., Chung Y-M. *Appl. Catal. B: Environ.* 210 (2017) 212.
- [47]. Yudanov IV, Genest A, Schauermaann S, Freund HJ, Rösch N. *Nano Lett* 12 (2012) 2134.
- [48]. Mori K., Hara T., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10657.
- [49]. Gao D., Zhou H., Wang J., Miao S., Yang F., Wang G., Wang J., Bao X., *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 4288.
- [50]. Zhou W., Li M., Ding O.L., Chan S.H., Zhang L., Xue Y., *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 6433.
- [51]. Zhou W., Lee J.Y., *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3789.
- [52]. Van Hardeveld R. and Hartog F. *Surface science* 15 (1969) 189.
- [53]. Junjie L., Wei C., Han Z., Xusheng Z., Lihui W., Haibin P., Junfa Z., Yanxia C., Junling L. *J. Catal.* 352 (2017) 371.
- [54]. Mina J., Da Jung H., Kug-Seung L., Sun Hee C., Jonghee H., Suk Woo N., Seong Chul J., Hyun S. P., Chang Won Y. *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 15453.

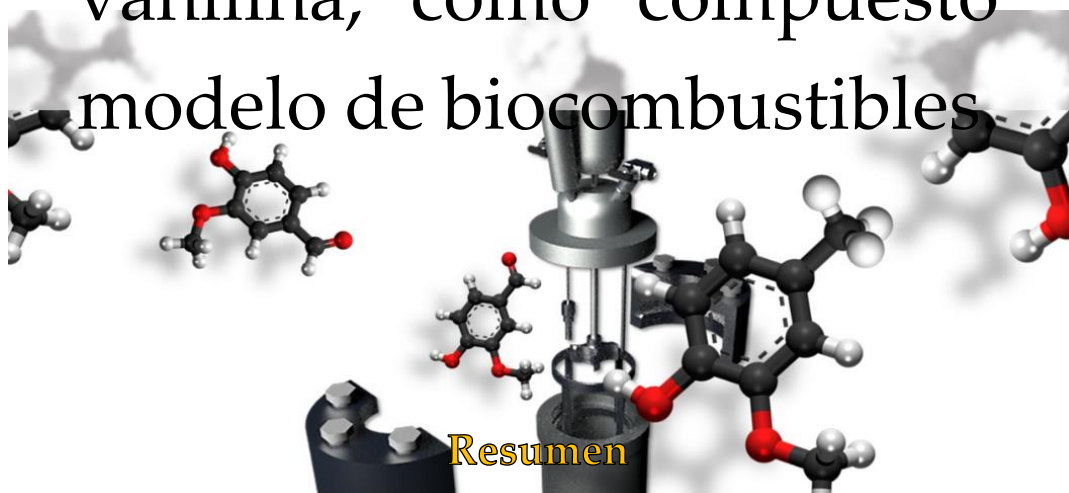
- [55]. Wang Z.-L., Ping Y., Yan J.-M., Wang H.-L., Jiang Q. *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 4850.
- [56]. Jia L., Bulushev D.A., Beloshapkin S., Ross J. R. H. *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2014) 160.
- [57]. Navlani-García M., Salinas-Torres D., Mori K., Kuwahara Y., Yamashita H. *Int. J. Hydrogen*.
- [58]. Yurderia M., Buluta A., Zahmakirana M., Kaya M. *Appl. Catal. B: Environ.* 514 (2014) 160.
- [59]. Zhang S, Jiang B, Jiang K, Cai W-B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 24678.
- [60]. Yongwoo Kim, Do Heui Kim *Appl. Catal. B: Environ.* 244 (2019) 684.
- [61]. Mironenko R.M., Belskaya O. B., Likholobov V. A., *Catal. Today*.
- [62]. Rase H.F., *Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts*, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [63]. Semikolenov V.A., *Russ. Chem. Rev.* 61 (1992) 168.
- [64]. Simonov P.A., Troitskii S.Y., Likholobov S.Y., *Kinet. Catal.* 41 (2000) 255.
- [65]. Toebe M.L, van Dillen. J.A., de Jong K.P., *J. Mol. Catal. A Chem.* 173 (2001) 75.
- [66]. Su D.S., Serp P., Philippot K. (Eds.), *Nanomaterials in Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, 331.
- [67]. Zhu J., Holmen A., Chen D., *ChemCatChem* 5 (2013) 378.
- [68]. Su D.S., Perathoner S., Centi G., *Chem. Rev.* 113 (2013) 5782.
- [69]. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V, Likholobov. V.A. *Catal. Today* 249 (2015) 145.
- [70]. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Zaikovskii V.I., Likholobov V.A., *Monatsh. Chem.* 146 (2015) 923.
- [71]. Minglei J., Weiqi J., Yiyang L., Shuo L. *Infrared Physics & Technology* 78 (2016) 1.

- [72]. Castillejos E., García-Minguillán A.M., Bachiller-Baeza B., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., *Catal. Today* 301 (2018) 248.
- [73]. Navlani-García M., Verma P., Kuwahara Y., Kamegawa T., Mori K., Yamashita H, *J. photochemistry and photobiology A: Chem* 358 (2018) 327.
- [74]. Bhowmik T., Kumar Kundu M., and Barman S. *RSC Adv.* 5 (2015)3876.
- [75]. Mori K., Dojo M., and Yamashita H. *ACS Catal.* 3 (2013) 1114.
- [76]. Mori K., Masuda S., Tanaka H., Yoshizawa K., Chee M. and Yamashita H. *Chem. Commun.*,2017,53,4677.
- [77]. Navlani-García M., Salinas-Torres D., Mori K., Léonard A. F., Kuwahara Y., Job N., Yamashita H. *Catal. today* 324 (2019) 90.
- [78]. Bulushev D. A., Zacharska M., Lisitsyn A. S., Podyacheva O. Y., Hage F. S., Ramasse Q. M., Bangert U., and Bulusheva L. G. *ACS Catalysis* 6 (2016) 3442.
- [79]. Kordesch K.V., Simader G.R., *Chem.Rev.* 95 (1995) 191.
- [80]. Lisitsyn A.S., Parmon V.N., Duplyakin V.K., Likholobov V.A., *Russ. Chem. J.* 50 (2006) 140.
- [81]. Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Boehm H.P., Likholobov V.A., *React. Kinet. Catal. Lett.* 71 (2000) 165.
- [82]. Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likholobov V.A., Gurrath M., Boehm H.P., *Appl. Catal. A Gen.* 204 (2000) 229.
- [83]. Jae J., Tompsett G. A., Foster A.J., Hammond K.D., Auerbach S. M., Lobo R. F., Huber G. W. *J. catal.* 279 (2011) 257.
- [84]. Krossner M., Sauer J., *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 6199.
- [85]. Ojeda M. and Iglesia E., *Angew. Chem. Int.* 48 (2009) 4800.
- [86]. Masuda S., Mori K., Futamura Y. and Yamashita H. *ACS Catal.* 8 (2018) 2277.
- [87]. Navlani-García M., Martis M., Lozano-Castelló D., Cazorla-Amorós D., Mori K., Yamashita H., *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 364.

- [88]. Hu C., Pulleri J.K., Ting S.-W., Chan K.-Y., Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 381.
- [89]. Mason SE, Grinberg I, Rappe AM. J Phys Chem B 110 (2006) 3816.
- [90]. Bulushev DA, Jia L, Beloshapkin S, Ross JRH. Chem Commun. 48 (2012) 4184.
- [91]. Wang X, Qi GW, Tan CH, Li YP, Guo J, Pang XJ, Zhang SY. Int J Hydrogen Energy 39 (2014) 837.
- [92]. Grozovski V., Climent V., Herrero E., Feliu J.M. Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 8822.
- [93]. Leung W., Ip Q.W., Alkali metals: inorganic chemistry, in: R.B. King (Ed.), Encyclopedia of Inorganic Chemistry, second ed., John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [94]. Bulut A., Yurderi M., Karatas Y., Zahmakiran M., Kivrak H., Gulcan M., Kaya M., Appl. Catal. B: Environ. 164 (2015) 324.
- [95]. Jiang K, Xu K, Zou S, Cai W. J Am Chem Soc 136 (2014) 4861.
- [96]. Zhu QL, Tsumori N, Xu Q. J Am Chem Soc 137 (2015) 11743.
- [97]. Wu S, Yang F, Wang H, Chen R, Sun P, Chen T. Chem Commun 51 (2015) 10887.
- [98]. Su J, Yang L, Lu M, Lin H. Chem. Sus. Chem. 8 (2015) 813.

Capítulo V

Hidrodesoxigenación de vanilina, como compuesto modelo de biocombustibles



Resumen

El presente capítulo detalla la síntesis y caracterización de sistemas catalíticos basados en Pd, Ru y Au soportados sobre carbones vegetales, relacionando sus propiedades físicas y químicas con su actividad catalítica en la reacción de hidrodesoxigenación de vanilina, como modelo de bioaceites. Los catalizadores exhibieron un área superficial específica alta y distintas relaciones de porosidad, dentro de la micro y la mesoporosidad. La dispersión del metal en los catalizadores disminuyó en el siguiente orden: Pd/C > Au/C > Ru/C. Aunque la dispersión fue menor, el catalizador más activo fue Pd/C seguido de Ru/C, mostrando que la actividad catalítica de los sólidos estaba directamente relacionada con su mesoporosidad. El catalizador de paladio exhibió la selectividad más alta hacia p-creosol, con un 95%, a conversión completa de vanilina. Por último, se realizó un modelado cinético de la selectividad del alcohol de vanilina en función de la conversión, para proponer un mecanismo de reacción en base de la distribución de productos.

Algunos de los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en:

1. J.L. Santos y cols. *Applied Catalysis A, General* 561 (2018) 137–149
2. J.L. Santos y cols. *Applied Catalysis B, Environmental* Aceptado para publicación.
3. J.L. Santos y cols. *Applied Catalysis B, Environmental* Aceptado para publicación.

1. Introducción.

Durante las últimas décadas, el hidrotratamiento de los aceites de pirólisis ha atraído una mayor atención [1], dado que se propone como el método más eficiente para eliminar heteroátomos de los compuestos líquidos procedentes del aceite de pirólisis de la biomasa residual. Entendiendo por heteroátomos, aquellos átomos diferentes del carbono y del hidrógeno, como nitrógeno, en donde el proceso de hidrotratamiento se denomina en ese caso hidrogenación (HDN), azufre, denominado hidrodesulfuración (HDS) y oxígeno, hidrodesoxigenación (HDO) [2].

Debido al alto contenido de oxígeno en los compuestos derivados de bioaceites, (entre el 20 y el 50% en peso), la hidrodesoxigenación se convierte en un proceso imprescindible para la mejora de bioaceites.

Durante la hidrodesoxigenación, el contenido de oxígeno presente en los aceites derivados de la pirólisis se reduce por saturación de los dobles enlaces C=O, por ruptura de los enlaces simples C-O, y por formación de nuevos enlaces C-H.

Derivada del proceso de hidrodesoxigenación, se producen reacciones paralelas como la hidrogenólisis o craqueo de enlaces C-C, lo que lleva a la reducción de compuestos aromáticos, y por tanto al número de octano. En este sentido la hidrodesoxigenación aumenta la densidad de energía y la estabilidad, y reduce la viscosidad de los combustibles producidos [2].

Dada la alta susceptibilidad de los anillos aromáticos frente a la hidrogenación catalizada por metales para la formación de oligómeros, la obtención de una elevada selectividad de la reacción de hidrodesoxigenación de los enlaces simples C-O del anillo aromático, frente a la formación de oligómeros, sigue siendo un gran desafío hoy en día.

Como se mostró en la introducción general, (capítulo I), los cinco componentes mayoritarios en el bioaceite son el 4-etil-fenol, (contenido relativo, 40-100%), furfural (contenido relativo, 9,06%), la vanilina (contenido relativo, 6,35%), la 2-furanona (contenido relativo, 5,7%) y el 2-metil fenol (contenido relativo, 5,04%). En este sentido se han investigado varias moléculas modelo de bioaceites en la hidrodesoxigenación, como guaiacol [3], anisol [4], fenol [5] y vanilina [6]. De todos ellos, la vanilina (4-hidroxi 3-metoxibenzaldehído), es el compuesto con mayor contenido relativo real en el bioaceite, y sin embargo, ha

sido bastante menos investigada en comparación con otras moléculas modelos como guaiacol, con un contenido relativo bastante inferior $\approx 0,27$. La vanilina es un componente típico de la fracción soluble derivada de bioaceites, que contiene tres diferentes tipos de grupos funcionales oxigenados (aldehído, éter e hidroxilo), que puede ser hidrodesoxigenada hacia p-creosol, que constituye un biocombustible con bastante potencial futuro [7-9].

La reacción procede a través de la hidrogenación de un grupo aldehído para formar el alcohol de vainilina como producto primario. Posteriormente, este último se hidrodesoxigena parcialmente a p-creosol (**Figura 1**).

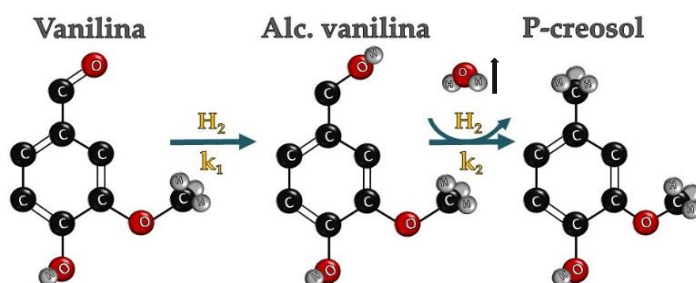


Figura 1. Esquema de reacción para la transformación de vanilina a alcohol de vanilina y p-creosol bajo las condiciones de operación de HDO.

No existe una gran diversidad de estudios sobre la reacción de HDO de vanilina para la producción de p-creosol anteriores a 2017. Aunque es cierto que el número de publicaciones para esta reacción está en un creciente aumento durante los años 2018 y 2019. Los resultados más relevantes sobre esta reacción encontrados en la bibliografía, se encuentran tabulados en la **tabla 1**.

De manera general, las reacciones de deshidrodesoxigenación son altamente exotérmicas y termodinámicamente favorables, pero no suelen tener lugar sin la presencia de un catalizador, ya que necesitan de temperaturas de reacción muy elevadas para que la reacción se realice a velocidad apreciable. Esto se debe a la elevada estabilidad que presenta la molécula de hidrógeno, que necesita un catalizador que lo quimisorba para debilitar y romper el enlace entre los átomos de hidrógeno [10]. En este sentido, la reacción de hidrodesoxigenación de vanilina se ha estudiado utilizando catalizadores tanto homogéneos [6,11] como heterogéneos [12].

Tabla 1. Resultantes más relevantes de la HDO de vanilina reportados en la bibliografía.

<i>Catalizador</i>	<i>Condiciones de reacción (temperatura, presión, solvente)</i>	<i>Conversión (%) Tiempo (h)</i>	<i>Producto principal</i>	<i>Selectividad (%)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Ni/SiO₂-ZrO₂</i>	300 °C, 50 bares, octano	100 (16 h)	hidrocarburos	54	[12]
<i>CoMo/Al₂O₃</i>	300 °C, 50 bares, dodecano	53 (4 h)	guaiacol	23	[13]
<i>Pd/KIT-6 mesoporoso</i>	300 °C, 1 bar, metanol	98 (6h)	p-creosol	94	[14]
<i>Mo₂C</i>	180 °C, 10 bares, agua	100 (3 h)	p-creosol	78	[15]
<i>Pd-nitruro de carbón</i>	70 °C, 10 bares, agua	99 (1 h)	p-creosol	98	[16]
<i>Co/N-C</i>	180 °C, 10 bares, 2-propanol	95 (4 h)	p-creosol	96	[17]
<i>Co/N-C</i>	150 °C, 10 bares N ₂ , 2-propanol	98 (4 h)	p-creosol	85	[18]
<i>Ni/CCNT</i>	190 °C, 10 bares, Metanol y agua	90 (5h)	p-creosol	87,7	[19]
<i>Ni/NCB</i>	150 °C, 5 bares, agua	74,4 (2h)	p-creosol	64,6	[20]
<i>Au/CNT</i>	150 °C, 10 bares, decalina	94 (6 h)	p-creosol	100	[21]
<i>Ru/CNT</i>	150 °C, 10 bares, decalina-agua	100 (3 h)	p-creosol	96	[9]
<i>Ru/C</i>	55 °C, 13,8 bares, agua	95(1 h)	Alcohol de vanilina	91	[22]
<i>Pd@CN mesoporoso</i>	90 °C, 10 bares, metanol	100 (15h)	p-creosol	87,3	[23]
<i>Pd/C</i>	100 °C, 10 bares, octano-agua	>99 (3 h)	p-creosol	94	[24]
<i>Pt/C</i>	100 °C, 30 bares, agua	100 (4 h)	p-creosol	66	[25]

Utilizando sistemas catalíticos homogéneos, se encontraron conversiones de vanilina elevadas para la formación de alcohol de vanilina y p-creosol sobre los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [11], $\text{RuCl}_2/\text{TPPTS}$ [6] y Ru-Shvo [27]. Sin embargo, es bien conocido que el uso de catalizadores heterogéneos presenta varios beneficios en aplicaciones industriales, dado que son menos costosos, así como fáciles de regenerar y de reutilizar [9,18,21,24,27,28].

La mayor parte de los trabajos de investigación en HDO de vanilina han empleado catalizadores típicos de hidrotratamiento, basados en sulfuros de Mo y otro metal, típicamente Ni o Co, que actúa como promotor [13]. El cobalto y el níquel actúan como promotores donando electrones a los centros activos (molibdeno), lo que contribuye a debilitar el enlace entre Mo-O de manera que se genera un centro vacante de oxígeno, que actúa como centro activo, para la reacción de HDO. Sin embargo, estos catalizadores son activos solamente a presiones muy elevadas, y se desactivan por envenenamiento causado por la oxidación de la fase activa en medios acuosos de manera muy rápida [29], haciendo difícil su uso en aplicaciones industriales.

En comparación con los catalizadores basados en sulfuros de molibdeno, los catalizadores basados en metales nobles muestran un mejor rendimiento con respecto a la HDO de hidrocarburos. Además, este tipo de catalizadores favorecen una hidrogenación-desoxigenación, mientras que los catalizadores de hidrotratamiento basados en sulfuros de Mo (CoMo y NiMo) favorecen una desoxigenación directa bajo condiciones de operación similares, lo que provoca un aumento en el consumo de hidrógeno.

A pesar de tener un coste relativo superior a los catalizadores de sulfuros convencionales, los catalizadores basados en metales nobles tienen un gran potencial en las reacciones de HDO, por tener una mayor actividad en condiciones moderadas de operación y un diseño más flexible, así como una menor tendencia a la desactivación en soluciones acuosas [30].

Otros catalizadores basados en metales de transición típicamente empleados en estas reacciones, son los basados en Ni, Cu, Co, Fe o sus correspondientes fosfuros [2]. Pero una de las claras desventajas de este tipo de catalizadores, al igual que pasaba con los catalizadores de hidrotratamiento, es que se oxidan rápidamente en agua, dando lugar al fosfato correspondiente que cubre los centros activos provocando la desactivación del mismo [2].

Además de valorar la funcionabilidad de las distintas fases activas, el soporte debe ser evaluado en función del comportamiento catalítico, ya que ha sido extensamente demostrado que juega un papel fundamental en este tipo de reacciones. La reacción de HDO de vanilina se ha investigado utilizando catalizadores soportados sobre sólidos inorgánicos típicos, como alúmina [13], sílice [14], zirconia [12], carburo de molibdeno [15] y nitruro de carbono [16]. Sin embargo, el uso de soportes carbonosos está cada vez más extendido para la HDO. El soporte carbonoso más empleado es el carbón activo, aunque otros han sido empleados con frecuencia, como por ejemplo los nanotubos de carbono. Tanto metales de transición, como el níquel [19], como metales nobles, como el oro o el rutenio [9, 21], han sido soportados sobre nanotubos de carbono, obteniéndose conversiones próximas al 90% con el empleo de níquel (a temperaturas de 190 °C) y conversiones próximas al 100% con el empleo de metales nobles, incluso a temperaturas menores y tiempos más cortos de reacción, **tabla 1**. Yang y cols. [21], reportaron el uso de catalizadores basados en Au/CNT con tamaños de partícula de oro promedio de 3,8 nm, activos y selectivos hacia la formación de p-creosol a 150 °C en una mezcla de agua-decalina con 10 bares de hidrógeno.

En general, los materiales carbonosos muestran propiedades interesantes que permiten su uso como catalizadores heterogéneos. En particular, los han descrito como óptimos para reacciones relevantes para la valorización de la biomasa [31]. Dadas sus diversas ventajas como los bajos costes de su producción, la alta estabilidad que presentan en medios tanto básicos como ácidos, y su versatilidad frente a la reutilización y la facilidad de regeneración [32]. Además de sus desarrolladas propiedades texturales y la presencia y naturaleza de los grupos funcionales presentes en superficie los cuales pueden ser adaptados en función de las necesidades específicas de la reacción.

Por otra parte, la utilización de diferentes fuentes de biomasa para la formación de carbones vegetales está siendo recientemente objeto de muchos estudios [22,33]. Estos carbones se han mostrado apropiados para su aplicabilidad en la formación de catalizadores aptos en la producción de biocombustibles.

La hidrodesoxigenación de vanilina, se lleva a cabo generalmente en el intervalo de temperatura entre 55-300 °C, empleando distintos disolventes, como agua, mezcla de agua y un disolvente orgánico o alcohol. Esto hace de los carbones vegetales unos sólidos idóneos, para su empleo en este tipo de reacciones, dada su propiedad anfótera, que permiten la dispersión tanto en

solventes orgánicos como en solventes acuosos, o en una mezcla de ambos situándose en la interfase.

La hidrodesoxigenación de vanilina requiere además de una alta dispersión de metales [38], un soporte ácido para facilitar la hidrogenólisis del enlace de C-O [35]. Las propiedades superficiales de los carbones vegetales, pueden ser modificadas para aumentar su acidez o su basicidad superficial de forma que ajustando este parámetro se puede conseguir un aumento hacia la selectividad de un producto u otro de reacción. Por otro lado, la porosidad del soporte se ha propuesto como un factor interesante en este tipo de reacciones, tanto para sólidos inorgánicos [14] como para soportes basados en carbón modificado [24]. Por ejemplo, los catalizadores de Pd soportados en carbones mesoporosos dopados con nitrógeno fueron muy activos y selectivos para la producción de p-cresol a partir de vanilina en agua a 50 °C en 7 h bajo 10 bares de hidrógeno [16].

En este sentido se ha demostrado que una mejoría en las propiedades texturales de los sólidos, tipificadas en un aumento del volumen y el diámetro de poro, además del empleo de sólidos ligeramente ácidos y anfóteros, provoca un aumento significativo en las prestaciones catalíticas. Es por esto, por lo que se ha elegido trabajar con carbones vegetales, que presenten unas propiedades texturales y puntos isoelectrónicos muy diferentes entre sí. Este enfoque permite elucidar la sinergia potencial entre los metales nobles y las propiedades texturales optimizadas de los carbones vegetales de partida. La generación de catalizadores micro y mesoporosos con una distribución de poros definida y una dispersión de metal adecuada en la superficie del carbón vegetal puede conducir a catalizadores eficientes para la reacción de hidrodesoxigenación de bioaceites, modelizada en la vanilina.

Aunque las reacciones de HDO de diversos compuestos modelos de aceites de pirólisis han sido previamente estudiadas con catalizadores basados en metales nobles, aún quedan retos por resolver, basados en la comprensión de los mecanismos de reacción, cinéticas y naturaleza de los centros activos, para estos catalizadores.

Para intentar elucidar parte de esta problemática aún pendiente de resolver, en este trabajo se han evaluado las prestaciones catalíticas en la reacción de HDO de vanilina, de catalizadores basados en diferentes metales nobles (Ru, Pd, Au)

soportados sobre carbones vegetales, con distintas propiedades texturales y naturaleza.

El uso de paladio como catalizador para la formación de p-creosol a partir de vanilina, ha sido extensamente estudiado previamente [14, 16, 23, 24]. El rutenio, también se muestra bastante activo en reacción [9, 22], y aunque presenta una menor selectividad hacia p-creosol, muestra una mayor producción de alcohol de vanilina, comparada con los catalizadores de paladio.

Por el contrario, el empleo de oro soportado sobre carbón vegetal no ha sido evaluado con anterioridad. Debido a que el oro presenta un anclaje débil con el soporte y en medio acuoso y a presiones elevadas, se facilita su lavado y sinterización. Además de esto, la preparación de nanopartículas de oro en soportes carbonosos a través de métodos convencionales de síntesis de materiales es dificultosa [36].

Normalmente, es necesario la preparación de este tipo de catalizadores mediante protocolos de transferencia coloidal, que permite obtener una distribución de tamaño homogénea y reproducible, mostrando una correlación más directa entre el tamaño de partícula o la dispersión y la actividad catalítica [37]. Sin embargo, esta metodología para la preparación de catalizadores de Au/C generalmente requiere la utilización de agentes estabilizadores de las nanopartículas, tales como citratos, alcohol polivinílico (PVA), etc., que pueden intervenir e interferir en la actividad catalítica y por lo tanto deben eliminarse mediante una etapa posterior de calcinación, a idealmente temperaturas moderadas para minimizar los procesos de sinterizado [37].

Todos los catalizadores generados para este estudio fueron extensamente caracterizados, poniendo especial énfasis en correlacionar las propiedades del catalizador, basados en la naturaleza tanto del metal noble como del soporte carbonoso, con su rendimiento catalítico en reacción.

Así mismo, se realizó un modelo cinético de la reacción basados en la conversión de vanilina, y las selectividades de los productos de reacción determinados (alcohol de vanilina y p-creosol) con el fin de proponer un mecanismo de reacción para la hidrodesoxigenación de vanilina en agua, en función de la naturaleza de la fase activa empleada.

2. Síntesis y caracterización de los catalizadores.

2.1. Síntesis de los catalizadores.

Como se ha propuesto en la introducción, el efecto de las propiedades texturales del soporte sólido, tales como la superficie específica o el volumen y tamaño de poro, es de especial relevancia en la reacción de HDO de vanilina. Por ello, se eligieron como soportes catalíticos, carbones vegetales con diferentes propiedades texturales. En primer lugar, se utilizó un carbón activo comercial DARCO® (Sigma-Aldrich), con porcentajes de microporosidad próximos al 50%. Además de este carbón comercial, se empleó un carbón vegetal derivado de la pirólisis de celulosa microcristalina comercial, como modelo de biomasa residual (Sigma-Aldrich), sólido mayoritariamente microporoso, y el mismo sólido tratado con ZnCl_2 , el cuál es un material con una porosidad más abierta. De la misma manera, se tomó un carbón vegetal procedente de la pirólisis de sarmiento de vid desmineralizada (triturada, diámetro de partícula inferior a 1 mm), como biomasa residual real, sólido microporoso y el homólogo tratado con cloruro de zinc, de esta manera pudiendo evaluar el efecto de la porosidad del catalizador en la actividad catalítica.

Dado que los metales nobles soportados en carbón amorfo se han mostrado altamente activos en esta reacción, para el desarrollo del estudio, se decidió preparar catalizadores basados en metales nobles (Pd, Ru y Au) soportados sobre los distintos carbones seleccionados.

La síntesis de los catalizadores de Pd y Ru se realizó mediante impregnación húmeda incipiente empleando acetona. Para la impregnación de rutenio se partió de nitrato de nitrosilo de rutenio (III) (Johnson Matthey; pureza = 14,34%), y para la impregnación de paladio se usó como precursor el acetato de paladio (II) (Johnson Matthey; pureza = 47,14%), la cantidad necesaria de ambos precursores se disolvió en una solución de acetona de 20 mL. En todos los casos, los catalizadores se sintetizaron con una carga nominal de 2% en peso del metal reducido. Según el protocolo experimental 2 g. de carbón seco fueron depositados en un mortero, sobre el cual se goteó 20 mL de la solución de acetona de $1 \cdot 10^{-4}$ M del precursor metálico correspondiente. Posteriormente, los sólidos se llevaron a sequedad a 100 °C durante 2 h. y finalmente se redujeron a 300 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. durante 2 h. con un flujo de 100 mL/min. de una mezcla de composición nitrógeno/hidrógeno 1:1.

La síntesis de los catalizadores de oro se realizó mediante el método de transferencia coloidal asistida por PVA. Se eligió este tipo de síntesis, debido a que según Haruta y cols. [36] es difícil preparar nanopartículas de oro con tamaños de partículas pequeños y controlados, mediante impregnación dada su alta facilidad de sinterización. Como precursor metálico se usó ácido cloroáurico, HAuCl_4 (Johnson Matthey, pureza = 49,81%), como agente protector el alcohol de polivinilo (PVA) y como agente reductor se empleó borohidruro sódico (NaBH_4) [38]. La cantidad requerida de precursor de oro, para obtener un porcentaje en peso final del 2% de oro en el catalizador, se disolvió en agua destilada hasta una concentración final de $5 \cdot 10^{-4}$ M, de acuerdo a Megías-Sayago y cols. [37], para optimizar el tamaño de partícula de oro. A continuación, se añadió la cantidad adecuada de una solución acuosa al 1% en peso de PVA para tener una relación en peso de 1:5 Au/PVA y se mantuvo en agitación durante 20 min. Transcurrido este tiempo, se añadió rápidamente una cantidad apropiada de solución 0,1 M de NaBH_4 recién preparada para reducir el precursor de oro. Después de 20 minutos de agitación, se introduce la cantidad del soporte carbonoso y se mantiene en agitación durante otros 45 minutos. Pasado este tiempo, la mezcla final se centrifugó a 15000 rpm durante 20 minutos. Las muestras resultantes se filtraron y se secaron a 100 °C durante 2 h. y finalmente se calcinaron a 300 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. durante 2 h. usando un flujo de 100 mL/min. de aire sintético.

Todos los catalizadores se denominaron con la nomenclatura empleada para cada soporte, descrita en el capítulo I, precedido del símbolo del metal (Au, Pd y Ru) correspondiente. Así, por ejemplo, Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂, hace referencia al catalizador de paladio depositado sobre un carbón vegetal generado por la pirólisis en dióxido de carbono de celulosa impregnada en cloruro de zinc.

2.2. Caracterización de los catalizadores.

El análisis elemental de los soportes y catalizadores empleados en este trabajo se presenta en la **Tabla 2**. Como es conocido, la relación H/C de un material carbonoso es indicativa de su aromaticidad, de forma que una menor relación H/C implica una mayor aromaticidad [39]. Los valores de H/C de todos los carbones preparados en este trabajo son muy bajos y característicos de carbones vegetales altamente aromáticos [40]. Aunque no se evidencian diferencias significativas en la relación H/C entre los distintos carbones vegetales, se puede

esperar que el tratamiento con ZnCl_2 disminuya la aromaticidad del carbón vegetal [41], como se describió en el capítulo I del presente manuscrito.

Tabla 2. Análisis elemental de los soportes y catalizadores.

<i>Muestra</i>	<i>Análisis Elemental</i>						<i>%Metal [ICP]</i>
	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>%O*</i>	<i>O/C</i>	<i>H/C</i>	
<i>C_{darco}</i>	75,7	0,2	0,4	23,7	0,313	0,003	--
<i>C_{cel} CO₂</i>	93,6	1,1	0,4	4,9	0,052	0,012	--
<i>C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	82,9	1,5	1,1	14,5	0,175	0,018	--
<i>C_{sar} CO₂</i>	81,0	0,9	2,6	15,5	0,191	0,011	--
<i>C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	84,6	0,8	2,6	12	0,142	0,010	--
<i>Pd/C_{darco}</i>	75,6	0,4	0,4	23,6	0,312	0,005	2,05
<i>Pd/C_{cel} CO₂</i>	90,2	1,2	0,4	8,2	0,091	0,014	1,66
<i>Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	80,5	1,6	1,1	16,8	0,208	0,020	2,56
<i>Pd/C_{sar} CO₂</i>	81,6	0,9	2,4	15,1	0,185	0,011	1,78
<i>Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	77,3	0,7	2,5	19,5	0,252	0,009	2,36
<i>Ru/C_{darco}</i>	75,7	0,3	0,6	23,4	0,309	0,004	2,05
<i>Ru/C_{cel} CO₂</i>	89,1	1,1	0,6	9,2	0,103	0,012	1,08
<i>Ru/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	81,3	1,5	1,0	16,2	0,199	0,018	2,57
<i>Ru/C_{sar} CO₂</i>	78,6	1,2	2,7	17,5	0,223	0,016	1,93
<i>Ru/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	75,0	0,5	2,3	22,2	0,296	0,007	2,37
<i>Au/C_{darco}</i>	77,6	0,6	0,5	21,2	0,273	0,008	1,96
<i>Au/C_{cel} CO₂</i>	91,1	1,0	0,4	7,5	0,082	0,011	0,13
<i>Au/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	88,7	0,4	0,4	10,5	0,118	0,005	3,07
<i>Au/C_{sar} CO₂</i>	80,8	1,1	2,6	5,5	0,068	0,015	0,57
<i>Au/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	77,2	0,7	2,4	19,7	0,255	0,008	1,78

*Calculado por diferencia.

En general y dentro de los límites de la técnica, el análisis elemental mostrado en la **tabla 2**, indica que todos los catalizadores preparados presentan porcentajes de carbono inferiores al del soporte de partida. Esto es debido a que la carga metálica del catalizador no es detectada por análisis elemental, cometiendo un error mayor al incorporarse dicha carga al porcentaje de oxígeno, que es calculado por diferencia. De esta manera se puede comprobar

que para los catalizadores de oro soportados sobre carbones microporosos (C_{cel} CO_2 y C_{sar} CO_2), en donde la carga metálica de oro determinada por ICP es muy baja, el porcentaje de oxígeno calculado es inferior al del resto de catalizadores y el porcentaje de carbono, es más próximo o incluso ligeramente superior al del soporte de partida. Estos resultados podrían estar directamente relacionados con la existencia de restos residuales adicionales de carbón, procedente de la descomposición del PVA usado en el proceso de generación de las nanopartículas de Au, en la superficie del catalizador lo que proporciona una mayor relación H/C y una menor relación O/C para los catalizadores preparados por la ruta coloidal en comparación con los preparados por impregnación húmeda incipiente.

Con la excepción de los catalizadores de Au, preparados por la ruta coloidal, el porcentaje de carga metálica calculado por ICP de todos los sólidos preparados por impregnación sobre carbones microporosos (C_{cel} y C_{sar}), **tabla 2**, es bastante próximo al porcentaje de carga nominal (2% en peso), quedando ligeramente por debajo en algunos casos. Estos valores de carga metálica inferior sobre soportes microporosos, podrían deberse al gran tamaño de los precursores metálicos empleados como, por ejemplo, en el caso de rutenio y paladio, en donde el volumen estérico de los precursores limita la difusión a través del poro, reduciendo su dispersión [42].

Esto indica una buena adaptabilidad del método de impregnación húmeda incipiente para generar catalizadores heterogéneos basados en carbones vegetales. Sin embargo, para los catalizadores soportados sobre carbones mesoporosos (C_{cel} $ZnCl_2$ y C_{sar} $ZnCl_2$), se encontró un porcentaje de carga metálica mayor al valor nominal, lo que probablemente se debe a los restos del cloruro de zinc usados en la síntesis, que se continúan lavando durante el proceso de impregnación, lo que altera el peso de la muestra.

De igual manera, se encontró que para los soportes carbonosos preparados a partir de biomasa sin activación química (C_{cel} y C_{sar}), la cantidad depositada de metal es inferior al valor nominal, y este efecto era más acentuado cuando el método de síntesis empleado fue la transferencia coloidal. Esto podría estar relacionado con el carácter microporoso e hidrófobo del material, que dificulta el anclaje de la fase activa a la superficie del carbón cuando se usa medios acuosos, como es conocido y reportado por la literatura [43,37].

Los diagramas de difracción de rayos x, de los sólidos se presentan en la **figura 2**.

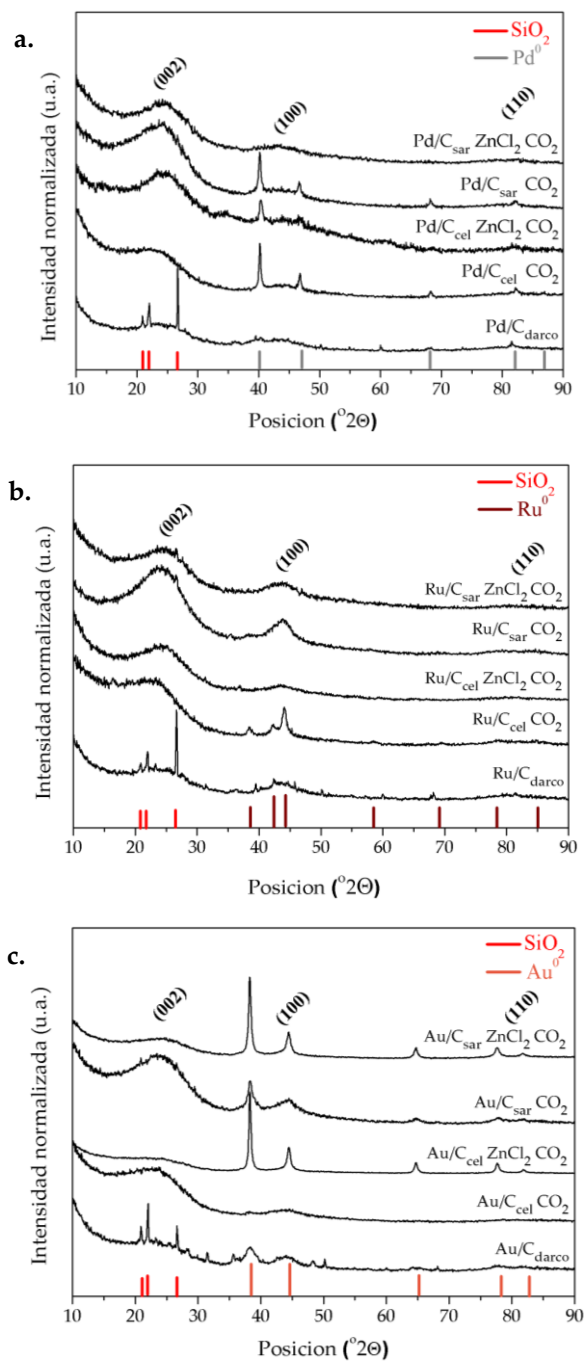


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos x de los catalizadores reducidos **a.** paladio **b.** rutenio y **c.** oro.

Además de las señales de carbón ($2\theta = 25^\circ$, 44° y 80° , respectivamente), para el carbón comercial son visibles varias reflexiones adscritas a distintas fases de óxido de silicio, como cuarzo (Hexagonal, ICDD 03-065-0466), con picos de difracción a $2\theta \approx 20,9^\circ$ y $26,7^\circ$ asociado a las familias de planos {100} y {101}, respectivamente) y cristobalita (Tetragonal, ICDD 01-082-1403), con un pico de difracción a $2\theta \approx 21,9^\circ$ asociado a la familia de planos {101}.

Por otro lado, varios picos de difracción adscritos a la fase metálica aparecen en los patrones de difracción de los catalizadores reducidos (**Figura 2 a-c**). Paladio metálico (cúbico, ICDD 00-004-0784, con picos a $2\theta \approx 40,1^\circ$, $46,7^\circ$, $68,1^\circ$, $82,1^\circ$ y $86,6^\circ$ asociado a las familias de planos {111}, {200}, {220}, {311} y {222}, respectivamente), rutenio metálico (hexagonal, ICDD 00-006-0663, picos en $2\theta \approx 38,4^\circ$, $42,2^\circ$ y 44° de las familias de planos {100}, {002} y {101}) y oro metálico (Cúbico, ICDD 00-004-0784, con picos en $2\theta \approx 38,2^\circ$, $44,4^\circ$, $64,6^\circ$, $77,5^\circ$ y $81,7^\circ$ correspondientes a los planos {111}, {200}, {220}, {311} y {222}, respectivamente) fueron detectados. No se observaron picos atribuidos a ninguna otra especie cristalina, lo que demuestra la reducción completa de los precursores metálicos.

Los tamaños promedio del dominio cristalino para cada especie metálica en los catalizadores se calcularon usando la ecuación de Debye-Scherrer en el pico de máxima intensidad, {111}, del metal correspondiente ($\text{Pd} = 40,2^\circ$; $\text{Ru} = 38,4^\circ$ y $\text{Au} = 38,2^\circ$), **Tabla 3**. En algunos catalizadores, no se observaron picos de difracción de la fase metálica (por ejemplo, en la mayoría de las muestras de rutenio). En estos casos y dado que el contenido metálico en todas las muestras es similar, esto se puede explicar asumiendo que el tamaño promedio de las partículas metálicas está por debajo del límite de detección de la técnica (4-5 nm).

Tabla 3. Parámetros estructurales calculados a partir de DRX.

Muestra	DRX			TEM	
	Fase metálica	Carbón		Fase metálica	
	Tamaño partícula (DRX, nm)	Parámetro L_c (Å)	Valor R (002)	Tamaño partícula (TEM, nm)	Dispersión calculada (TEM, %)
C_{darco}	-	13	1,8	-	-
$C_{\text{cel}} \text{CO}_2$	-	15	1,6	-	-
$C_{\text{cel}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$	-	12	1,6	-	-
$C_{\text{sar}} \text{CO}_2$	-	13	1,9	-	-
$C_{\text{sar}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$	-	14	1,7	-	-

<i>Pd/C_{darco}</i>	n.d.	12	1,8	3,9	33,5
<i>Pd/C_{cel} CO₂</i>	37	13	1,5	19	8
<i>Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	22	12	1,5	6	22,2
<i>Pd/C_{sar} CO₂</i>	32	12	1,9	13,8	11
<i>Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	n.d.	15	1,7	6,9	19,6
<i>Ru/C_{darco}</i>	n.d.	10	1,8	2,6	48,2
<i>Ru/C_{cel} CO₂</i>	12	15	1,7	9,6	14,9
<i>Ru/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	n.d.	13	1,7	2,7	46,7
<i>Ru/C_{sar} CO₂</i>	n.d.	13	2,3	3,9	33,5
<i>Ru/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	n.d.	14	1,7	3,6	36,1
<i>Au/C_{darco}</i>	6,4	12	1,8	6	22,2
<i>Au/C_{cel} CO₂</i>	6	13	1,7	8,4	16,6
<i>Au/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	25	13	1,5	24,7	6
<i>Au/C_{sar} CO₂</i>	8	12	2	8,7	17,9
<i>Au/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	21	13	1,8	20,9	7,8

* n.d.= No disponible.

Evidentemente, la evaluación de los valores R y Lc para los catalizadores preparados es aún más complicada debido a las posibles distorsiones inducidas por la presencia de las nanopartículas metálicas. En cualquier caso, las diferencias en los parámetros de red de los catalizadores con respecto a los de los soportes no son significativas y se puede sugerir una cristalinidad similar en todos los materiales.

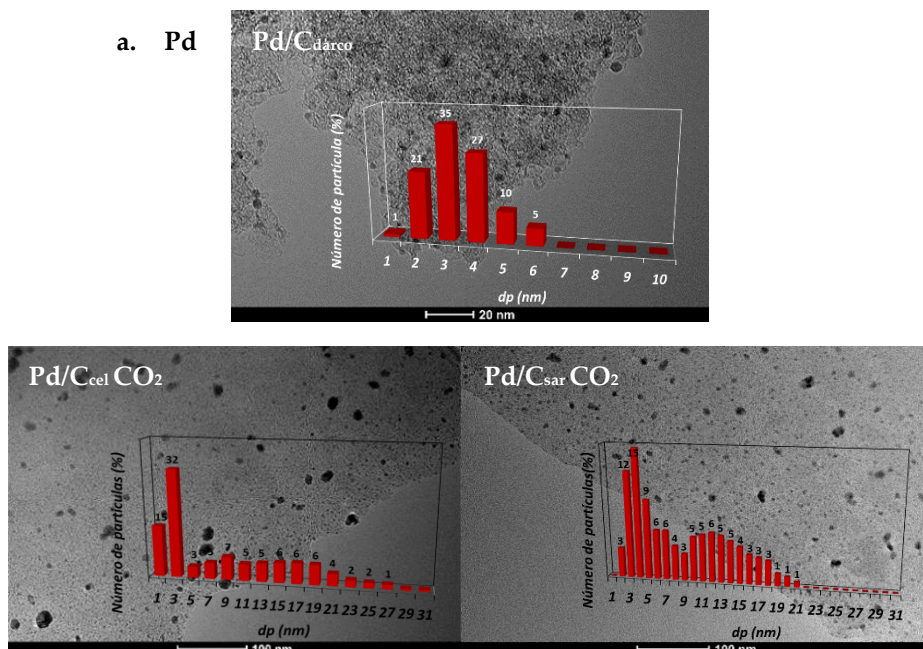
De los resultados mostrados en la **tabla 3** se desprende que no sólo la naturaleza del soporte de carbón, sino también la naturaleza y las características del metal noble, así como el método de síntesis, determinaron el tamaño final de las nanopartículas metálicas. En general, los catalizadores preparados por impregnación húmeda en soluciones de acetona dieron como resultado partículas más pequeñas cuando se usan como soportes carbones vegetales generados con el tratamiento previo de ZnCl₂ a la biomasa de partida. Probablemente, esto debe estar asociado con la mejora de las propiedades texturales y con el carácter hidrófobo de los mismos. De hecho, se utilizó acetona en lugar de agua para disminuir la repulsión entre el precursor metálico y el soporte debido al carácter hidrófobo de estos sólidos.

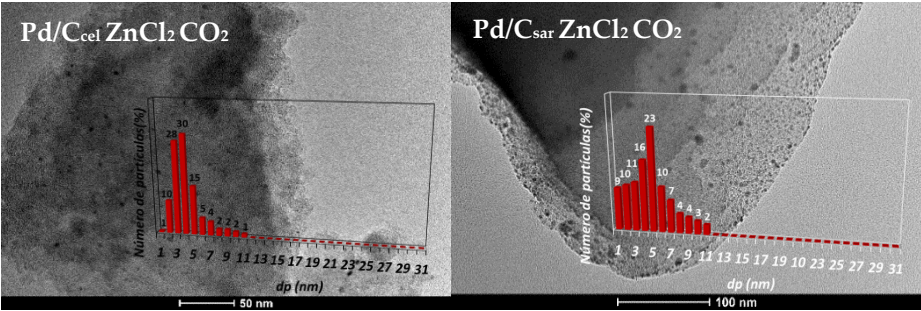
La situación es opuesta en el caso de los catalizadores de oro, preparados por la ruta coloidal, donde se obtienen mayores tamaños de oro sobre los soportes

obtenidos a partir de biomasa tratada con ZnCl_2 . Además, se produjeron nanopartículas de oro más pequeñas en los carbones vegetales preparados a partir de celulosa.

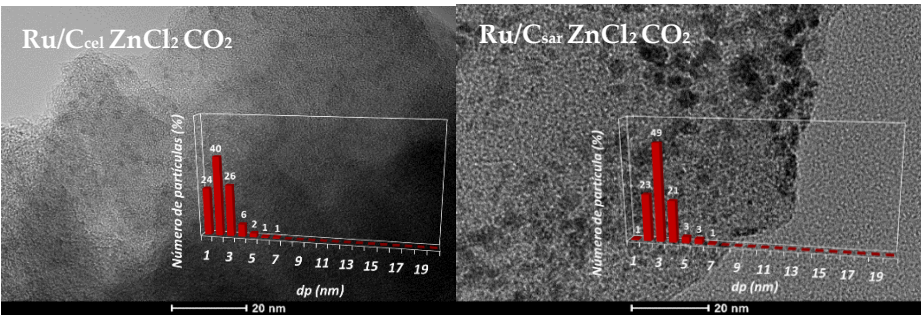
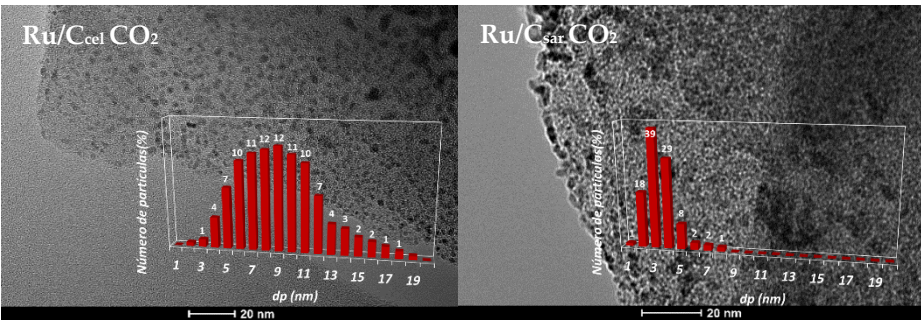
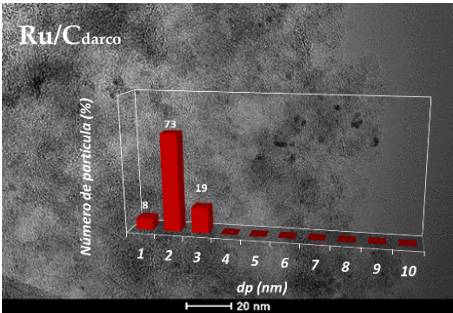
Aparte del uso del agua como disolvente, la ruta coloidal implica una transferencia de las nanopartículas de oro de la solución coloidal a la superficie del soporte carbonoso. En estas circunstancias las interacciones electrostáticas son las dominantes, por lo que la acidez y la funcionalización de la superficie juegan un papel importante en el anclaje de las partículas metálicas. Además, los restos de ZnCl_2 en la superficie de soporte parecen jugar un papel negativo en la dispersión del oro, probablemente favoreciendo la movilidad del oro en la superficie y, por lo tanto, la sinterización durante el proceso de combustión a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

La **figura 3** muestra algunas micrografías de transmisión electrónica representativas y la distribución de tamaño de partículas metálicas para los catalizadores preparados.





b. Ru



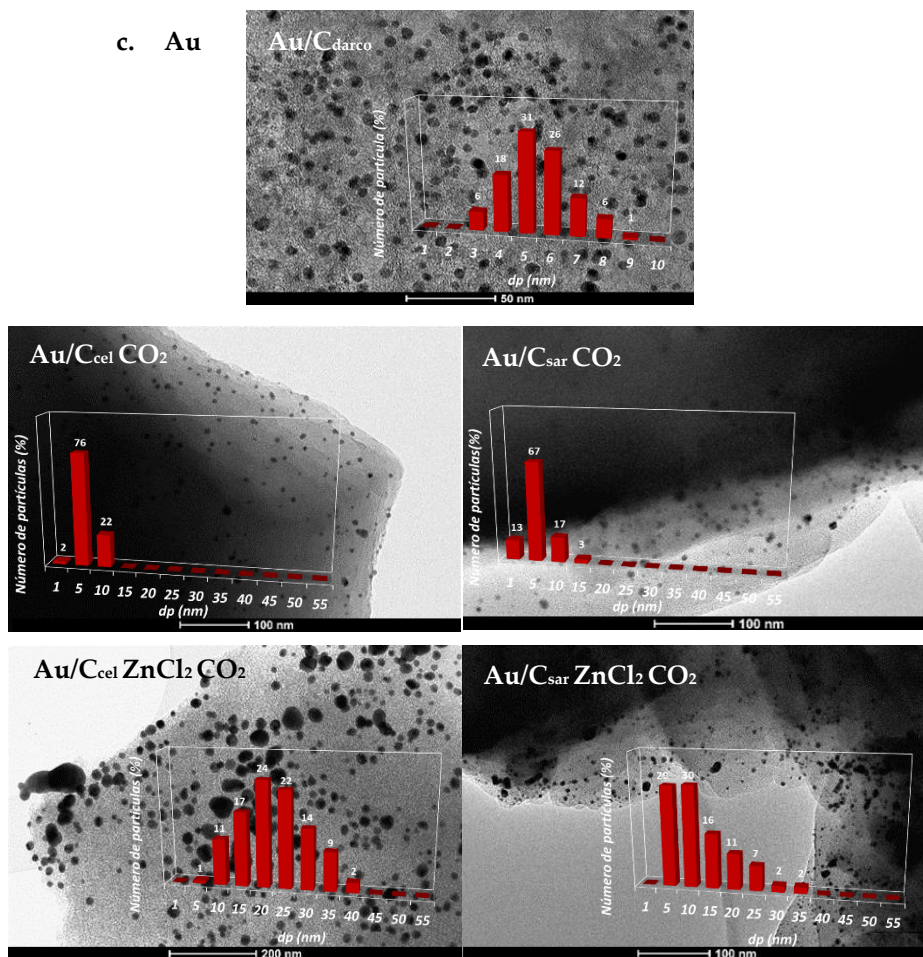


Figura 3. Micrografía TEM y distribución de tamaños de partículas metálicas de los catalizadores reducidos de **a.** Paladio **b.** Rutenio y **c.** Oro.

Para todas las muestras, se encontró una distribución monomodal, excepto en los catalizadores de paladio soportados sobre carbones vegetales sin tratar, que muestran una distribución bimodal. Esto refleja una buena adaptabilidad de cada método de síntesis en los diferentes soportes de carbón. Con respecto a los catalizadores de oro, se encontró una distribución más amplia para los catalizadores generados en carbones vegetales pretratados, lo que sugiere algún proceso de sinterización de la fase activa. Según observaciones de Oh y cols. [44], el cloro puede inducir un efecto de envenenamiento relacionado con la formación de puentes Au-Cl. Estas especies de Au-Cl tienen una mayor movilidad superficial que favorece la sinterización del oro durante la calcinación [45].

La dispersión de la fase activa se calculó a partir del tamaño promedio de partícula metálica determinado por TEM, la carga metálica determinada por ICP y un modelo matemático para partículas cuboctaédricas (ver anexo I) [46].

Los resultados de dispersión metálica para todos los catalizadores se muestran en la **tabla 3**, con valores comprendidos entre un 6 y un 48,2%. Se encontraron valores más altos de dispersión metálica para la síntesis de catalizadores mediante impregnación húmeda incipiente, en el caso de los catalizadores soportados sobre carbones mesoporosos. Sin embargo, esta tendencia fue contraria para el caso de los catalizadores sintetizados por transferencia coloidal (catalizadores de oro), en donde se encontró una mayor dispersión en los catalizadores soportados sobre carbones microporosos.

Los resultados de la fisisorción de nitrógeno indican que todos los catalizadores presentan propiedades texturales similares a las de sus correspondientes soportes (**Tabla 4**), lo que demostraba que el método de síntesis no influyó en gran medida en las propiedades texturales del soporte carbonoso. Como ha sido reportado recientemente por Brewer y cols. [47], la caracterización precisa de la estructura de los poros y la distribución del tamaño de los poros de los carbones vegetales sigue siendo un reto.

Tabla 4. Propiedades texturales de los catalizadores

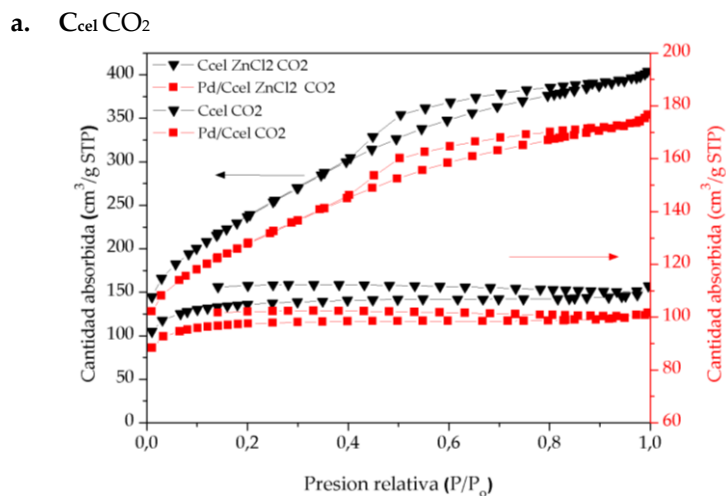
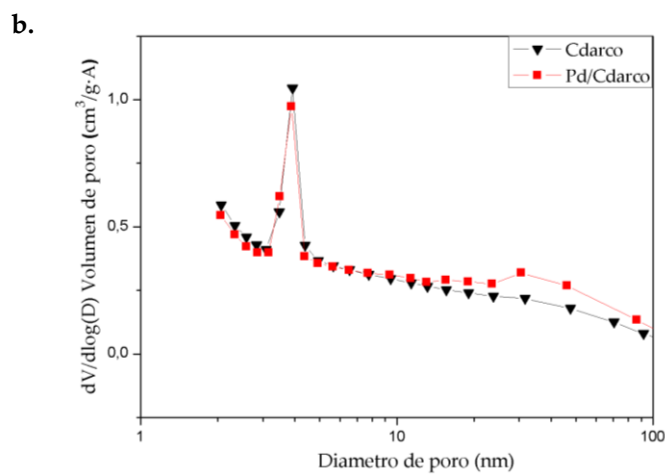
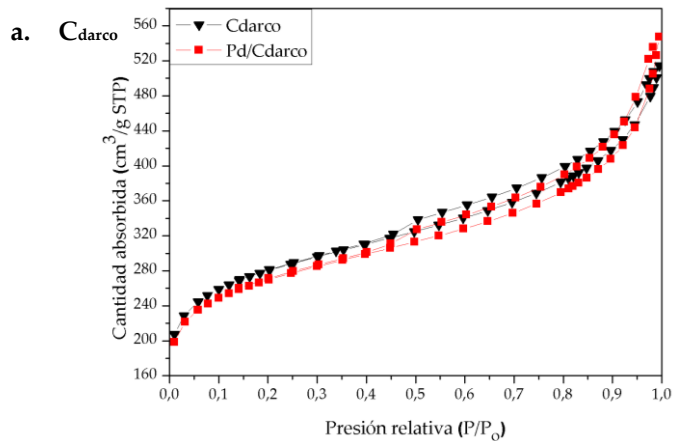
<i>Muestra</i>	S_{BET} (m ² /g)	Superf. Externa (m ² /g)	Microp. (%)	V_{BHI} poro (cm ³ /g)	Diámetro poro (nm)
<i>C_{darco}</i>	968	453	53	0,541	3,06
<i>C_{cel} CO₂</i>	357	49	86	0,022	n.d.
<i>C_{cel} ZnCl₂CO₂</i>	794	715	10	0,499	2,87
<i>C_{sar} CO₂</i>	448	21	95	0,003	1,61
<i>C_{sar} ZnCl₂CO₂</i>	1657	1609	2,9	1,52	3,23
<i>Pd/C_{darco}</i>	933	457	51	0,594	3,24
<i>Pd/C_{cel} CO₂</i>	326	35	89	0,013	n.d.
<i>Pd/C_{cel} ZnCl₂CO₂</i>	737	655	11	0,476	2,89
<i>Pd/C_{sar} CO₂</i>	401	51	87	0,029	n.d.
<i>Pd/C_{sar} ZnCl₂CO₂</i>	1362	1362	0	1,279	3,31
<i>Ru/C_{darco}</i>	934	465	50,2	0,590	3,25
<i>Ru/C_{cel} CO₂</i>	185	17	91	0,002	n.d.
<i>Ru/C_{cel} ZnCl₂CO₂</i>	763	675	11,5	0,488	2,87

$Ru/C_{sar} CO_2$	326	42	87	0,015	n.d.
$Ru/C_{sar} ZnCl_2CO_2$	1454	1450	0	1,32	3,36
Au/C_{darco}	944	437	53,7	0,548	3,12
$Au/C_{cel} CO_2$	353	42	88	0,015	n.d.
$Au/C_{cel} ZnCl_2CO_2$	790	702	11,1	0,481	2,82
$Au/C_{sar} CO_2$	317	18	94,3	0,017	n.d.
$Au/C_{sar} ZnCl_2CO_2$	1521	1521	0	1,40	3,21

* n.d.= No disponible

Los sólidos soportados sobre carbón comercial activado Darco, presentan isoterma tipo II, características de sólidos micro/mesoporosos, con un volumen y un diámetro de poro superiores al del soporte de partida. Este hecho, podría indicar que el depósito de la fase activa metálica se ha realizado preferentemente en la superficie, bloqueando parcialmente la microporosidad, generando mayores volúmenes y diámetros de poro, con su correspondiente disminución del porcentaje de microporosidad. Además, se encontró una disminución de la superficie específica BET y un aumento de la superficie externa para todos los catalizadores soportados sobre el carbón comercial, que llevaría a confirmar esta hipótesis previa. Sin embargo, para los catalizadores soportados sobre carbones biomásicos sin pretratar, la tendencia encontrada es la contraria. Se encontró una disminución de la superficie específica y de la superficie externa, así como un aumento del porcentaje de microporosidad en los catalizadores con respecto al soporte. Aunque el tamaño de diámetro de poro no se pudo determinar con exactitud, el volumen de poro disminuyó en todos los casos para los catalizadores sintetizados con respecto al soporte. Estos hechos, indican que, en este caso, la fase activa se encuentra bloqueando parcialmente los mesoporos, lo que presenta una buena concordancia con la distribución de tamaños encontrada por el TEM.

Para este tipo de catalizadores los valores encontrados para la superficie específica son los más bajos, probablemente debido a las limitaciones que se encuentran al medir muestras mayoritariamente microporosas con nitrógeno.



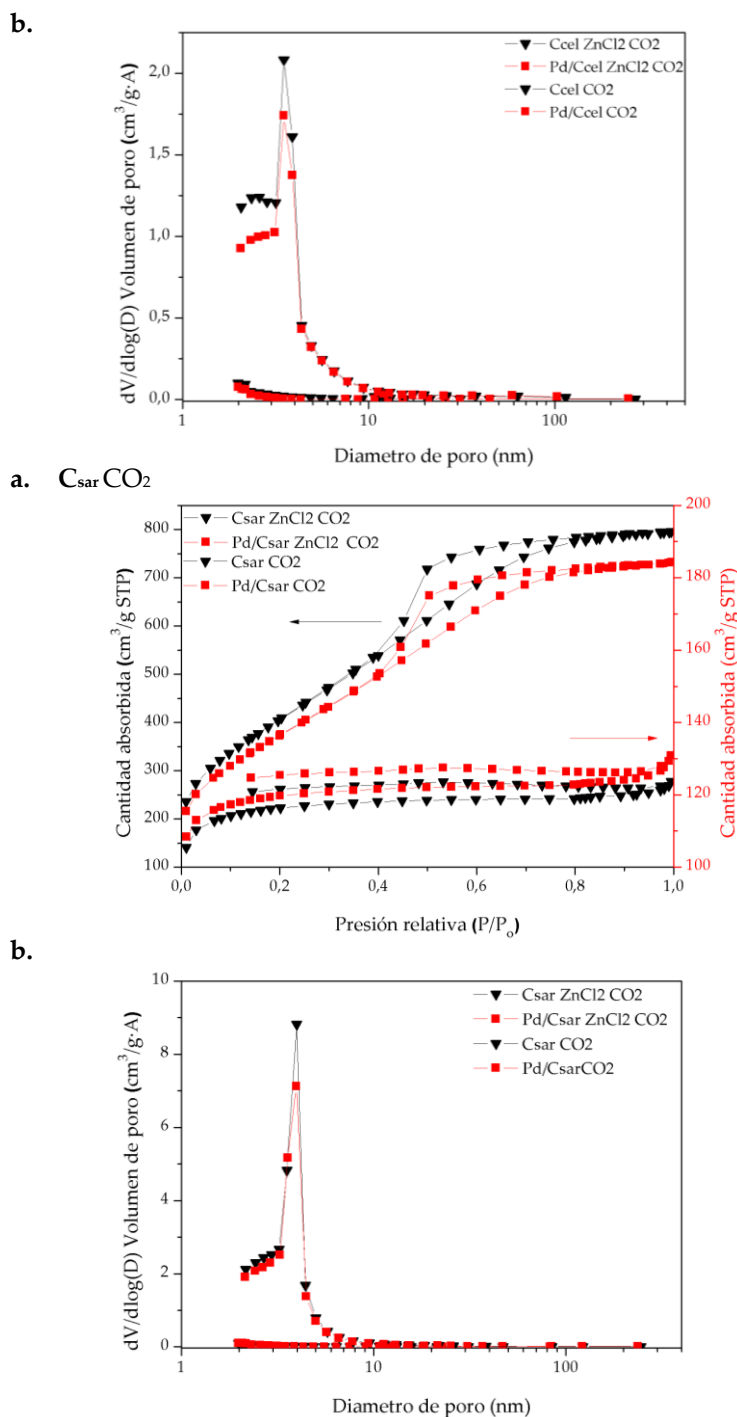


Figura 4. a. Isotermas de absorción-desorción de N₂ A 77 K de los soportes de carbón y los catalizadores ejemplificados en el catalizador de paladio y **b.** la distribución de tamaños promedios de poro.

Por último, para los catalizadores sintetizados sobre carbones vegetales tratados con cloruro de zinc, se encontraron isoterma de tipo IV características de materiales mesoporosos con un diámetro promedio de poro de alrededor de 3 nm (Fig. 4). Aunque la distribución del tamaño de los poros del soporte carbonoso de partida se conserva, se observó un aumento en la mesoporosidad en la región superior a 10 nm después de la introducción del metal, lo que resultó en un aumento en el volumen y el tamaño promedio de los poros. Esto puede explicarse por el tratamiento de activación llevado a cabo para los catalizadores (300 °C bajo hidrógeno/nitrógeno en el caso de Ru y Pd, o bajo aire estático en el caso de Au). Dicho tratamiento podría provocar una gasificación parcial del soporte inducido por la presencia del metal, dando como resultado cambios en las propiedades texturales [48]. La distribución del tamaño de los poros de los soportes después de la incorporación de nanopartículas metálicas se conservó, aunque el depósito de la fase activa indujo una disminución del área de superficie total, y el volumen de poro por el bloqueo parcial de la estructura porosa con las nanopartículas metálicas, que permanecen disponibles en la superficie del soporte, como lo demuestra el TEM, y como se ha reportado previamente [49].

El punto isoelectrico (pI) de los sólidos preparados se presenta en la Figura 5. Los valores dependen de la biomasa inicial y de las condiciones de preparación y varían entre 5 y 6,1.

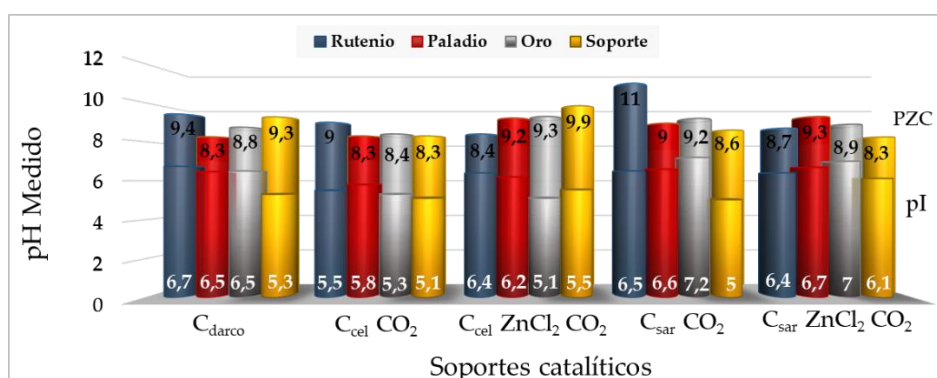


Figura 5. a. Punto isoelectrico (pI), b. Potencial de carga cero (PZC) de los catalizadores y de los soportes.

Cuando se habla de sólidos basados en carbón, los valores del punto isoeléctrico (pI) son sólo representativos de las cargas superficiales externas de las partículas del carbón en solución [50], mientras que el potencial zeta (PZC) varía en respuesta a la carga total neta (externa e interna) de las partículas [51]. La diferencia entre el valor de PZC y el pI representa el grado de uniformidad/heterogeneidad de la distribución de carga total de una partícula porosa entera.

Los catalizadores generados, poseen una mayor alcalinidad que sus respectivos soportes libre de carga metálica, lo que indica que la interacción de las partículas metálicas con el soporte, se realiza a través de los grupos oxigenados de carácter ácido presentes en la superficie carbonosa, que al ser enlazados al metal pierden su carga formal, provocando un aumento del pH superficial en los catalizadores.

Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los datos reportados en la literatura para los carbones vegetales obtenidos por pirólisis lenta [50] y para el carbón activado comercial darco [52-54]. Los valores bajos de pH sugieren una activación adecuada de la superficie del carbono, con la existencia de grupos funcionales que contienen oxígeno, generalmente de carácter ácido (capítulo I). Además, el efecto de la activación fisicoquímica de los soportes podría conducir a una ligera disminución del pH en la superficie.

El pH de los carbones vegetales preparados a partir de diferentes tipos de biomasa reportados por Tan y cols. [55], siempre fue superior a 7, por lo tanto, los carbones vegetales se consideran sólidos alcalinos. Según lo propuesto por Lehmann [56], el pH del carbón vegetal está relacionado con el contenido de cenizas, de tal manera que a mayor contenido de cenizas mayor pH. En nuestro caso, como los carbones vegetales preparados a partir de celulosa microcristalina están libres de cenizas, muestran un pH ligeramente más ácido que los preparados a partir de sarmiento de vid.

En cuanto al potencial zeta, se encontró que todos los catalizadores mostraron valores similares o superiores a los encontrados en el soporte de partida. En este caso, ocurre el mismo efecto que el encontrado para el punto isoeléctrico, con la única diferencia de que los valores de pH son alcalinos, debido a que se está teniendo en cuenta la carga total de la partícula, y se están neutralizando las cargas negativas presentes en la superficie debido a los grupos oxigenados.

3. Actividad catalítica.

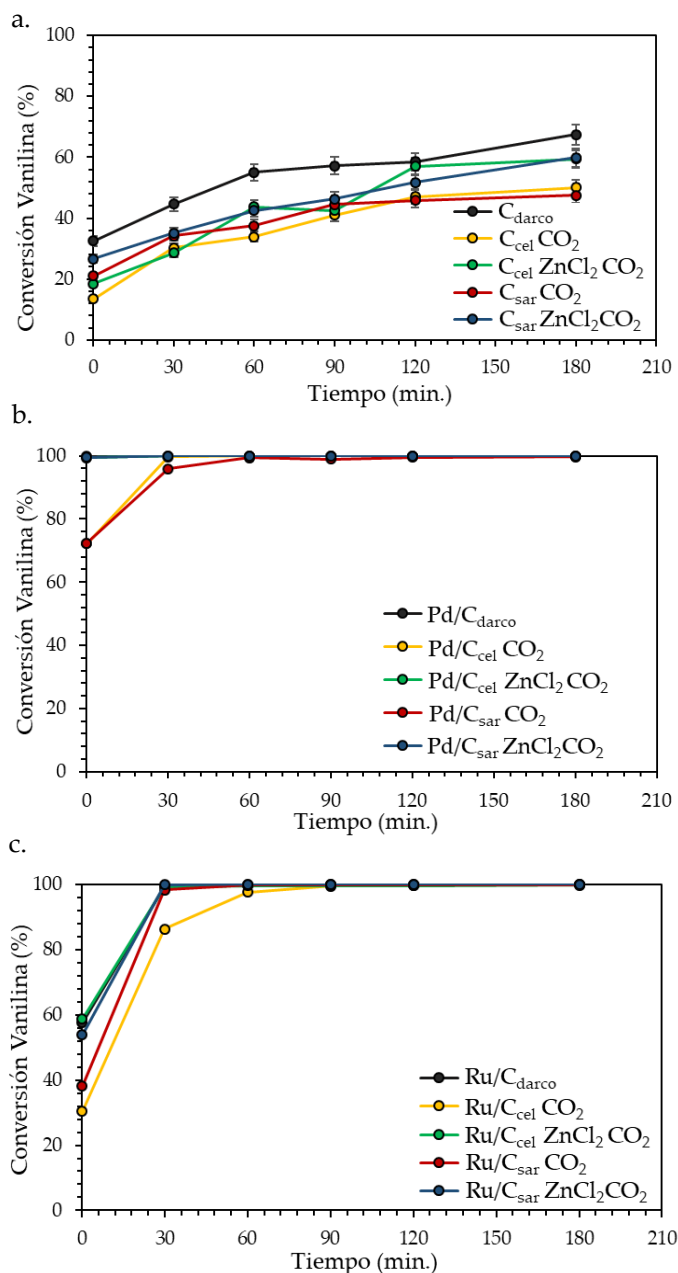
3.1. Velocidades específicas, conversión y balance de carbono en la HDO de vanilina.

El primer punto tomado para las medidas de reacción se denomina tiempo cero, y corresponde al tiempo, en el que tras añadir el catalizador al reactor donde se encuentra la disolución de vanilina, cerrar el reactor, y presurizar con hidrógeno hasta 10 bares, se calienta a 100 °C y se conecta la agitación (aprox. 20 min.). En este momento, se toma una muestra y se establece el tiempo cero de reacción. Es por esto por lo que para catalizadores que resultaron muy activos en reacción, como por ejemplo los basados en paladio, al tiempo cero ya mostraron actividad. De esta forma, se calcularon los valores iniciales de TOF en la hidrodesoxigenación de vanilina, para cada catalizador normalizados por mol de metal en el segundo muestreo realizado correspondiente a los 30 minutos de reacción, y se encuentran tabulados en la **Tabla 6**. La transformación de la vanilina cuando el metal empleado es paladio, es tan rápida que ni siquiera permite calcular el TOF debido a la conversión completa de la vanilina en los primeros 30 minutos de reacción, para la mayoría de los soportes. Una tendencia parecida ocurre en menor medida cuando se empleó rutenio. En general, el valor inicial de TOF disminuyó en la siguiente secuencia de metales nobles: Pd/C > Ru/C >> Au/C.

En base a la naturaleza del soporte carbonoso, los resultados mostraron que los catalizadores de Ru y Pd soportados sobre carbones con elevadas superficies específicas (C_{darco} , $C_{\text{cel}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$ y $C_{\text{sar}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$), mostraron valores de TOF elevados, debido a sus conversiones completas lo que dificultó su cálculo. Sin embargo, hay dos excepciones, (Pd/ $C_{\text{cel}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$ y el Ru/ $C_{\text{sar}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$) que presentaron TOF iniciales de 0,12 y 0,08, respectivamente.

En cuanto a los catalizadores basados en oro, el TOF inicial disminuyó de la siguiente manera: Au/ $C_{\text{cel}} \text{CO}_2$ > Au/ $C_{\text{sar}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$ > Au/ $C_{\text{sar}} \text{CO}_2$. Los últimos catalizadores mostraron una baja dispersión y partículas metálicas bastante grandes. El valor de TOF más bajo se obtuvo para Ru/ $C_{\text{sar}} \text{ZnCl}_2 \text{CO}_2$ con una dispersión de metal del 36,1% correspondiente al tamaño de Ru de 3,6 nm, **tabla 6**. Como comparación con la literatura, estos resultados están en línea con los reportados para catalizadores similares en la bibliografía [16].

La vanilina se convirtió rápidamente con todos los catalizadores, excepto con Au/C_{sar} CO₂ y Au/C_{sar} ZnCl₂ CO₂. En la **figura 6** se muestra la evolución de la conversión de vanilina con respecto al tiempo en reacción, para todos los soportes y catalizadores.



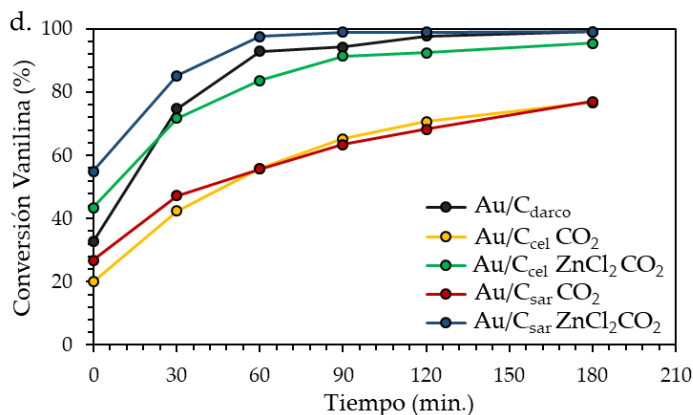


Figura 6. Conversión de vanilina para **a.** los soportes carbonosos y los catalizadores de **b.** paladio, **c.** rutenio y **d.** oro.

Las conversiones mostradas por los soportes carbonosos sin fase activa, no superan en ninguno de los casos el 75% de conversión tras tres horas de reacción, aunque es claro que los soportes con mayor volumen de poro, son más activos en reacción. Por el contrario, todos los catalizadores alcanzaron conversión casi completa de vanilina tras 3 horas de reacción, **figura 6**. Como se muestra en la **tabla 6**, los sólidos de paladio muestran conversiones totales incluso a tiempo cero de reacción, sin embargo, para rutenio y oro, a tiempo cero las conversiones no son completas, por lo que permiten su comparación en base del efecto del soporte. Como se muestra, las conversiones de vanilina para los catalizadores de oro tras 30 minutos de reacción, son próximas a las de los soportes libres de fase activa. Esto se debe a que la carga metálica en estos catalizadores es del 0,13% para el Au/C_{cel} CO₂ y del 0,57% para el Au/C_{sar} CO₂, **tabla 2**, esta baja carga metálica en el catalizador otorga conversiones parecidas a las del soporte de partida.

Por otro lado, un aumento en la superficie específica y el volumen de poro en los soportes, lleva hacia un alejamiento del cierre completo del balance de carbono, **tabla 6**. En los catalizadores el incremento de la superficie específica, lleva hacia una disminución del balance de carbono, y a un aumento de la selectividad hacia la formación de p-creosol en todos los casos. Esto hace pensar, que un aumento en las propiedades texturales, llevaría a la formación de la reacción de oligomerización, por una mayor accesibilidad de la fase activa frente a productos con grandes impedimentos estéricos. Además de dirigir preferentemente hacia la reacción de desoxigenación del alcohol de vanilina para la formación de p-creosol, **tabla 6**.

Tabla 6. Resultados catalíticos de la hidrodesoxigenación de vanilina sobre diferentes catalizadores.

Número	Catalizador	TOF inicial de vanilina (s ⁻¹)	Conversión de vanilina a tiempo 30 min. (%)	Balance de carbono tras 3 h. (%)	Selectividad hacia Alc. vanilina tras 3 h. (%)	Selectividad hacia p-cresol tras 3 h. (%)
1	C _{darco}	-	44,5	84	64	8
2	C _{cel} CO ₂	-	26,3	98	89	4
3	C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂	-	28,6	90	74	5
4	C _{sar} CO ₂	-	34,2	90	86	6
5	C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂	-	35	82,5	61	6
6	Pd/ C _{darco}	<i>n.d.</i>	100	97,5	4	94
7	Pd/C _{cel} CO ₂	<i>n.d.</i>	99,4	95	82	19
8	Pd/C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂	0,12	99,9	99,9	2	88
9	Pd/C _{sar} CO ₂	0,36	99,6	93,5	73	20
10	Pd/C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂	<i>n.d.</i>	99,9	90	6	87
11	Ru/ C _{darco}	<i>n.d.</i>	99,3	75	39	37
12	Ru/C _{cel} CO ₂	0,37	86,3	91	80	11
13	Ru/C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂	<i>n.d.</i>	99,3	70	45	24
14	Ru/C _{sar} CO ₂	0,10	98,3	91	74	16
15	Ru/C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂	0,08	99,9	73	48	25
16	Au/C _{darco}	98	74,8	83,5	49	34
17	Au/C _{cel} CO ₂	5,1	42,4	89	76	7
18	Au/C _{cel} ZnCl ₂ CO ₂	0,41	71,7	84	52	15
19	Au/C _{sar} CO ₂	0,37	47,2	83	58	16
20	Au/C _{sar} ZnCl ₂ CO ₂	1,04	85,2	88	77	15

Como se ha citado con anterioridad, los balances de carbono, tanto en los soportes como en los catalizadores no cierran al completo. Esto hace necesario la implementación de una ruta alternativa al diagrama de reacción presentado en la **figura 1**, que acoja la formación de oligómeros no detectados a partir de vanilina. El diagrama de reacción propuesto para la formación de oligómeros según una ruta alternativa, se encuentra esquematizado en la **figura 7**.

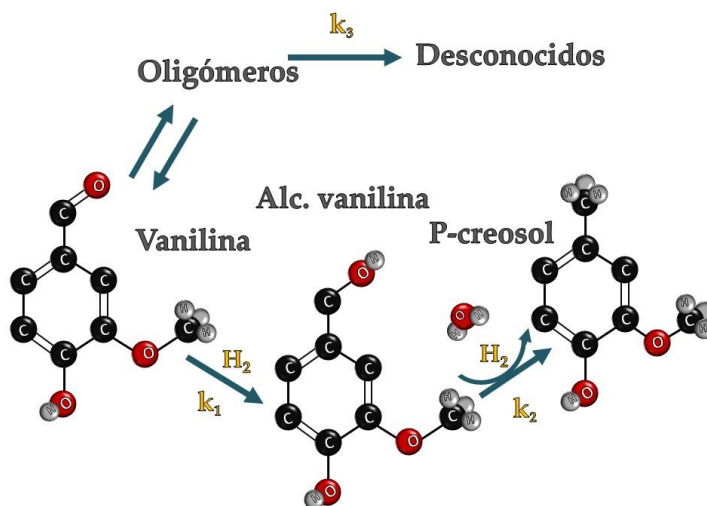
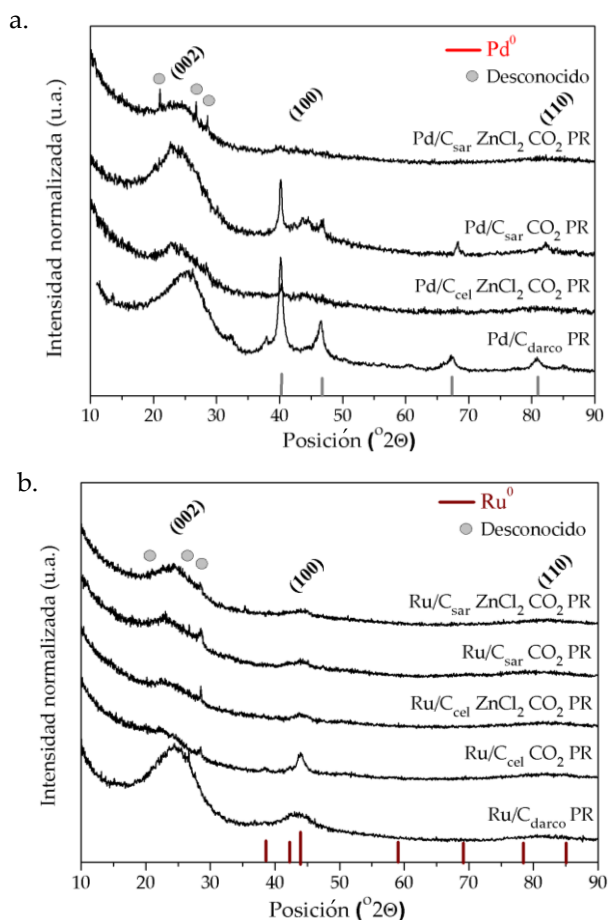


Figura 7. Esquema de reacción propuesto para la HDO de vanilina.

Se encontraron balances de carbono más bajos, para los sólidos y soportes con un mayor volumen de poro, indicando una mayor formación de oligómeros con el aumento del volumen de poro en los soportes y los catalizadores. Éste hecho no parece extraño, ya que los oligómeros son compuestos de gran volumen que presentan impedimentos estéricos para su generación, por lo que una accesibilidad mayor hacia la fase activa, provoca un aumento de su formación. Analizando los catalizadores y considerando que el balance de carbono está cerrado para un $100 \pm 20\%$ (entre 80 y 120%), los catalizadores basados en rutenio, son los que se alejan más del balance de carbono completo, y en concreto los catalizadores soportados sobre carbones mesoporosos (Ru/C_{cel} ZnCl_2 CO_2 y Ru/C_{sar} ZnCl_2 CO_2). Estos catalizadores también son bastante ácidos y exhiben una gran superficie específica debido al proceso de activación al que fueron sometidos en su preparación.

Resultados parecidos han sido reportados previamente por He y cols. [15] para la reacción de HDO de vanilina. En donde la formación de oligómeros en las condiciones de reacción similares a las empleadas en nuestro trabajo, sobre catalizadores basados en carbones activos, observándose un cierre incompleto del balance de carbono. De cualquier modo, efectos de absorción superficiales de productos, reactivos y oligómeros que no son visibles en el análisis de cromatografía líquida HPLC, no pueden ser descartados a priori [15], requiriendo su análisis mediante otras técnicas de caracterización.

Para ello se analizaron los catalizadores usados en reacción, mediante DRX, **figura 8**, en donde se aprecian la aparición de nuevas reflexiones entre 20 y 30 °2θ. Estos picos de difracción aparecen sobre los catalizadores que se mostraron más activos en reacción, por lo que cabría pensar que pueden ser ascritas a productos o intermedios de reacción presentes sobre la superficie de los catalizadores.



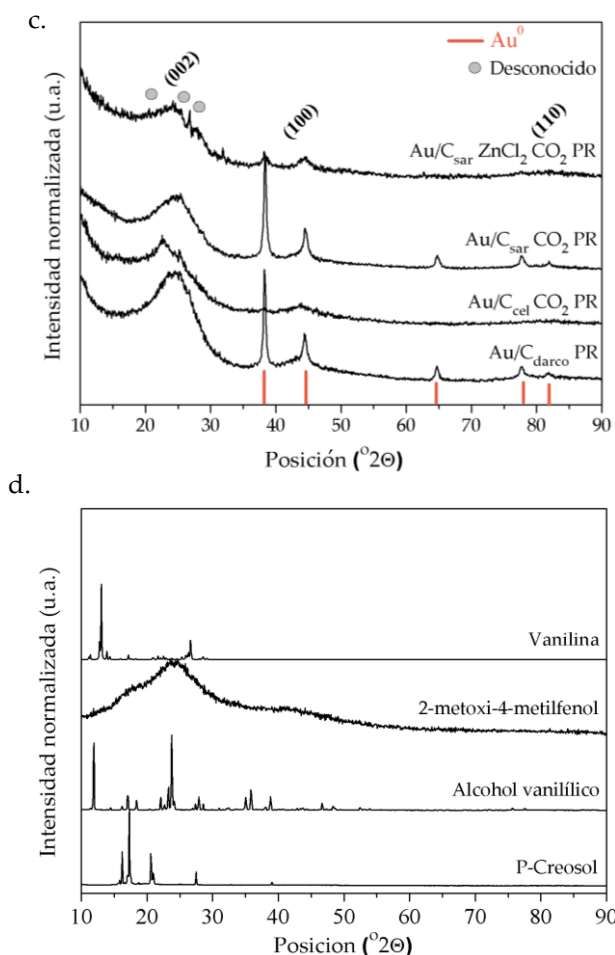


Figura 8. Diagramas de difracción de rayos x de los catalizadores tras reacción (P.R., Post-reacción) **a.** Pd **b.** Ru y **c.** Au y se incluye el DRX de algunos productos y reactivos de referencia **d.**

Aunque los catalizadores usados no presentan modificaciones significativas en comparación con los frescos, es posible observar algunas diferencias en la cristalinidad de los sólidos mediante el estudio de los parámetros de longitud de apilamiento de cristalito (L_c) y los valores R empíricos. En todos los casos, el catalizador usado exhibe valores de (L_c) más altos, lo que indica un aumento en la grafitización con valores próximos a los reportados para coque grafitico (Tabla 7). Del mismo modo, se encontraron valores R similares o superiores para todos los catalizadores mesoporosos usados, lo que indica que tras reacción el catalizador presenta un mayor número de capas de carbono en superficie. Sin embargo, esta tendencia es opuesta a la observada en los

materiales microporosos, que tienen valores de R similares o más pequeños para los catalizadores usados, **tabla 7**. Esto podría indicar que los carbones vegetales microporosos después de la reacción son sólidos que comprenden un número menor de láminas de carbono e indican una posible exfoliación durante la reacción. Dicha exfoliación podría alterarse por la presencia de diferentes especies orgánicas derivadas de la reacción depositadas sobre la superficie del catalizador, que podrían carbonizarse en las condiciones de reacción llevando a la formación de coque. Esto a su vez da como resultado valores más altos de capas de carbono en la superficie, como se ha propuesto ampliamente en la literatura anterior [57, 58], lo que lleva a la desactivación por coquización.

Tabla 7. Parámetros de estructura calculados a partir del DRX.

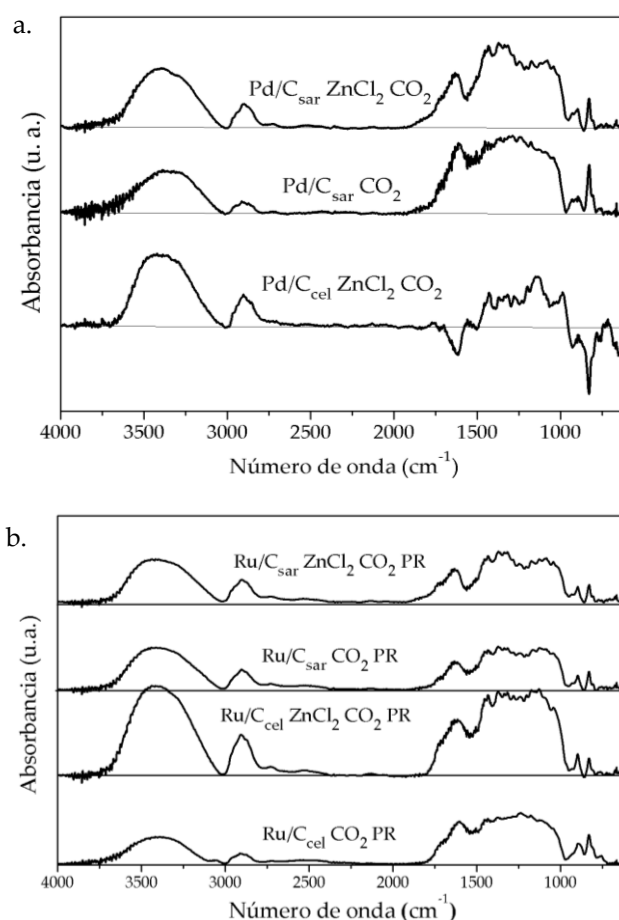
<i>Catalizador</i>	<i>Fase metálica</i>		<i>Carbón</i>			
	Tamaño partícula (DRX, nm)		Parámetro L _c (Å)		Valor R (002)	
	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado
<i>Pd/C_{darco}</i>	n.d.	21	12	13	1,8	1,7
<i>Pd/C_{cel} CO₂</i>	37	n.d.	13	n.d.	1,5	n.d.
<i>Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	22	n.d.	12	13	1,5	1,5
<i>Pd/C_{sar} CO₂</i>	32	25	12	14	1,9	2
<i>Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	n.d.	n.d.	15	16	1,7	1,6
<i>Ru/C_{darco}</i>	n.d.	n.d.	10	12	1,8	1,7
<i>Ru/C_{cel} CO₂</i>	12	8	15	15	1,7	1,3
<i>Ru/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	n.d.	n.d.	13	15	1,7	1,6
<i>Ru/C_{sar} CO₂</i>	n.d.	n.d.	13	16	2,3	1,4
<i>Ru/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	n.d.	n.d.	14	17	1,7	1,6
<i>Au/C_{darco}</i>	6,4	23,9	12	14	1,8	1,8
<i>Au/C_{cel} CO₂</i>	n.d.	n.d.	13	15	1,7	1,7
<i>Au/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	n.d.	n.d.	13	n.d.	1,5	n.d.
<i>Au/C_{sar} CO₂</i>	8	24,2	12	15	2,0	2,2
<i>Au/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	21	13	13	14	1,8	1,6

*n.d.= No determinado

Como se indicó con anterioridad, los catalizadores post-reacción presentan nuevos picos de difracciones adicionales (●) centrados en 21, 26,8 y 28,5° 2θ de

especies cristalinas desconocidas. En un intento de determinar la naturaleza de estas especies, se midió el DRX de algunos posibles reactivos, intermedios de reacción y productos (**Figura 8**). Como se muestra en la figura, el alcohol vanilílico, el p-creosol y la vanilina exhiben picos de difracción intensos entre 10 y $30^\circ 2\theta$, que solapan con el pico de carbón asociado con el plano de difracción $\{002\}$. Aunque las reflexiones observadas en los catalizadores post-reacción no coinciden con los de la vanilina (ICDD 00-036-1546, $2\theta \approx 12,8^\circ, 13^\circ, 13,9^\circ, 26,3^\circ$ y $26,6^\circ$), deben asignarse a especies orgánicas adsorbidas en la superficie de los catalizadores, probablemente relacionadas con otros intermedios estables o productos diferentes a los medidos (p-creosol, alcohol de vanilina o 2-metoxi-4-metilfenol), que nos hacen cerrar el balance de carbono cercano al límite inferior.

Con el mismo objetivo de intentar identificar estas especies adsorbidas, se midió el espectro DRIFTS de las muestras post-reacción, **figura 9**.



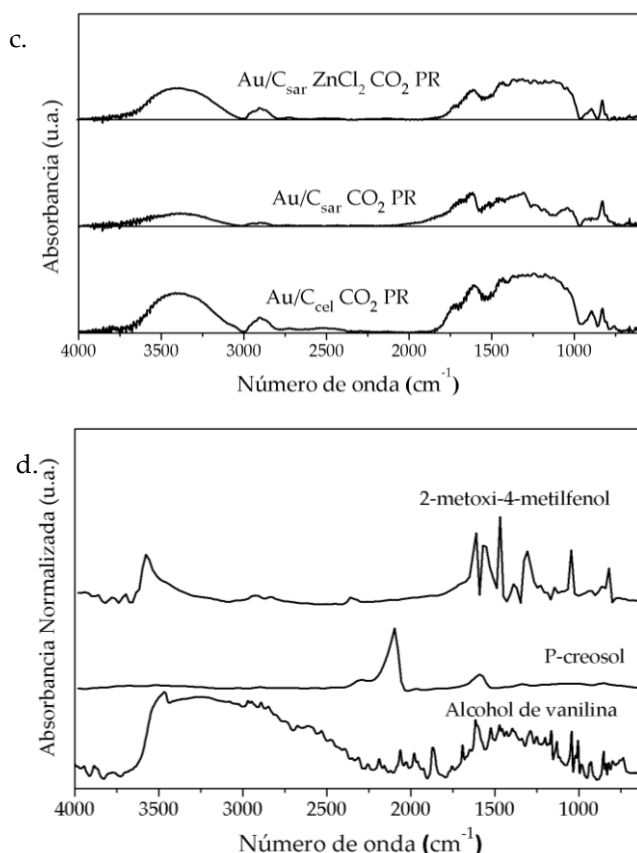


Figura 9. Espectros diferencia DRIFTS de los catalizadores usados menos los catalizadores frescos de **a.** Pd **b.** Ru **c.** Au y **d.** Patrones de reacción.

Es conocido que estas especies presentes en superficie, pondrían implicar la formación de interacciones nuevas con la estructura aromática del soporte carbonoso, llevando hacia la desaparición de las bandas asociadas a los enlaces C-H de estas estructuras aromáticas (930, 820 y 650 cm^{-1}), provocando bandas negativas en los espectros diferencias mostrados en la **figura 9**. Para determinar si algún tipo de reactivo, intermedio o producto se encuentra fisisorbido en la superficie catalítica, se midieron los patrones de reacción conocidos y disponibles mediante DRIFTS (2 metoxi-4-metilfenol, alcohol de vanilina y p-creosol), **figura 9d**. Sin embargo, no se encontraron coincidencias significativas entre los patrones de reacción y los espectros diferencias, no pudiéndose asignar estas nuevas interacciones, con ningún tipo de especie de las medidas en DRIFTS.

Por otro lado, los catalizadores heterogéneos basados en metales nobles suelen desactivarse por sinterización de la fase activa, durante las reacciones de hidrotratamiento. Para evaluar la posible sinterización de la fase metálica en los sistemas catalíticos usados, se realizó un estudio de los catalizadores post-reacción mediante microscopía de transmisión electrónica, **tabla 8**.

Tabla 8. Tamaño de partícula, dispersión calculado por TEM y punto isoelectrico.

<i>Catalizador</i>	<i>Fase metálica</i>				<i>Catalizador</i>	
	Tamaño partícula (TEM, nm)		Dispersión metálica (%)		Punto Isoeléctrico (pH)	
	Fresco	Usado	Fresco	Usado	Fresco	Usado
<i>Pd/C_{darco}</i>	3,9	n.d.	33,5	13	6,5	n.d.
<i>Pd/C_{cel} CO₂</i>	19	n.d.	8	n.d.	5,8	n.d.
<i>Pd/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	6	4,2	22,2	13	6,2	4,8
<i>Pd/C_{sar} CO₂</i>	13,8	3,5	11	14	6,6	5
<i>Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	6,9	5	19,6	16	6,7	4,7
<i>Ru/C_{darco}</i>	2,6	n.d.	48,2	12	6,7	n.d.
<i>Ru/C_{cel} CO₂</i>	9,6	4,8	14,9	15	5,5	5
<i>Ru/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	2,7	2,1	46,7	15	6,4	4,9
<i>Ru/C_{sar} CO₂</i>	3,9	2,8	33,5	16	6,5	4,8
<i>Ru/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	3,6	2,9	36,1	17	6,4	4,2
<i>Au/C_{darco}</i>	6	n.d.	22,2	14	6,5	n.d.
<i>Au/C_{cel} CO₂</i>	8,4	43	16,6	15	5,3	5
<i>Au/C_{cel} ZnCl₂ CO₂</i>	24,7	n.d.	6	n.d.	5,1	n.d.
<i>Au/C_{sar} CO₂</i>	8,7	36,4	17,9	15	7,2	4,8
<i>Au/C_{sar} ZnCl₂ CO₂</i>	20,9	12	7,8	14	7	4,9

Como se muestra en las micrografías, para el catalizador más activo en reacción, (*Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂*), al comparar el tamaño de partícula del catalizador fresco tras reducción, y el catalizador usado tras reacción, se encuentra una pequeña disminución del tamaño de partícula de paladio, **figura 10**. Además, se muestra la micrografía de TEM de alta resolución en donde se presenta una partícula de Pd, con un espaciado interplanar de 0,22 nm

indicando que mayoritariamente en esta muestra el plano (111) es el mostrado preferencialmente.

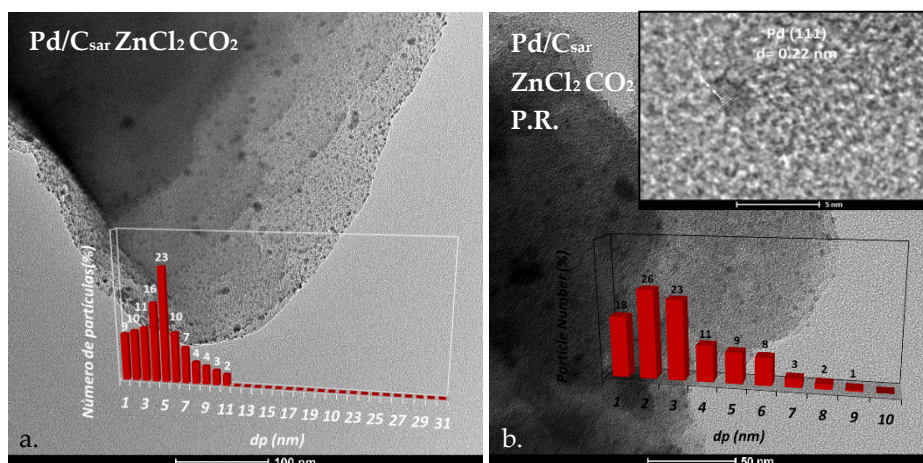


Figura 10. Micrografía TEM y distribución del tamaño de partícula del catalizador Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂ **a.** Fresco **b.** Usado.

Este comportamiento fue encontrado para todos los catalizadores con excepción de los catalizadores Au/C_{cel} CO₂ y Au/C_{sar} CO₂, en donde el tamaño de partícula de la fase activa aumenta considerablemente tras reacción. En todos los casos, se encontró una buena correlación entre el tamaño de partícula encontrado por DRX usando la ecuación de Scherrer, **tabla 7**, y el tamaño encontrado por microscopía TEM, **tabla 8**, con excepción de los catalizadores microporosos de Pd (Pd/C_{sar} CO₂). Esto es debido a que como se muestra en la **figura 11**, por microscopía de barrido electrónico, estos catalizadores muestran zonas en el soporte, donde se producen la formación de islas ricas en partículas metálicas, aumentando el tamaño de partícula localmente. Estas islas, no son recogidas por microscopía de transmisión electrónica (TEM), llevando al desfase entre ambas medidas.

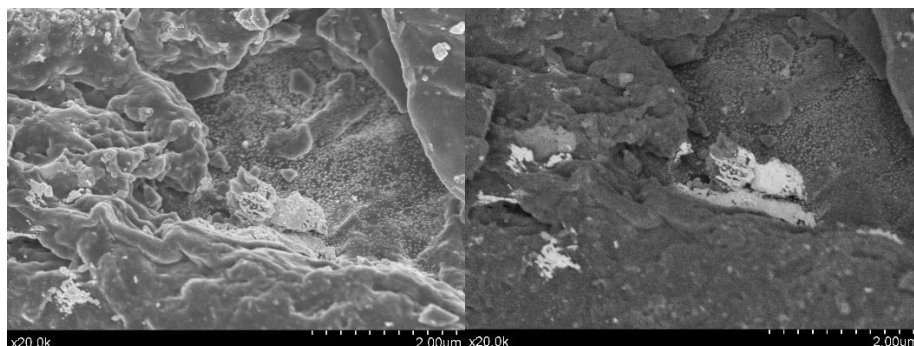


Figura 11. Micrografía SEM representativa del catalizador de Pd/C_{sar} CO₂ P.R.
a. Electrones retrodispersados **b.** Electrones secundarios.

Aparte de esta excepción, debido a la causa presentada con anterioridad, el resto de catalizadores muestran una distribución de tamaños de partícula promedios de la fase activa, con máximos inferiores a la mostrada por los catalizadores frescos.

Para los catalizadores de rutenio y paladio, el tamaño de partícula promedio decrece tras reacción indicando una posible redispersión metálica (**tabla 8**). Esta redispersión puede estar producida fue previamente descrita por Bartholomew y Farrauto [59], los cuales justificaron varios mecanismos de redispersión de la fase activa en presencia de hidrógeno. Aunque este proceso se puede estar dando, debido al uso de hidrógeno durante la reacción, otros problemas como el lixiviado de la fase activa no pueden ser totalmente descartados.

De hecho, las distribuciones del tamaño de partícula metálica, con distribuciones bimodales en los catalizadores frescos, se han transformado a distribuciones monomodales en donde la fracción con tamaño de partícula superior, se ha perdido en la muestra post-reacción, pudiendo indicar un posible lavado de la fracción con mayor tamaño de partícula tras reacción, **figura 12**, lo que explicaría también la disminución en el tamaño de partícula medio.

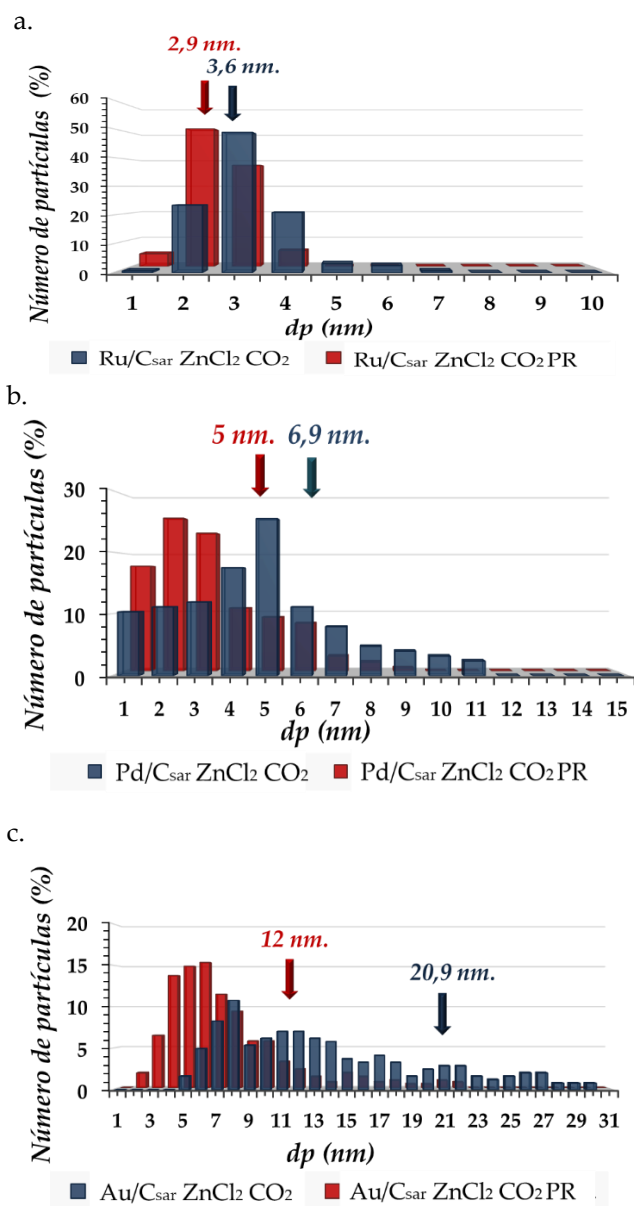


Figura 12. Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores frescos y usados **a.** Pd **b.** Ru y **c.** Au sobre C_{sar} ZnCl₂ CO₂.

Esta misma tendencia se encontró para el resto de catalizadores preparados sobre los distintos carbones vegetales empleados, no mostrados para no aumentar el volumen del manuscrito.

3.2. Selectividades en la HDO de vanilina y distribución de productos.

Al comparar las distintas selectividades hacia alcohol de vanilina y p-creosol de los soportes carbonosos libres de fase activa se encontró una alta selectividad hacia alcohol de vanilina, en detrimento de la formación de p-creosol, **figura 13**. Los carbones por sí mismos dado su carácter reductor, se mostraron activos en la reacción de hidrogenación del grupo aldehído de la vanilina para la formación del grupo alcohólico del alcohol vanilínico, sin embargo, debido a su baja acidez no se muestran activos para la posterior reacción de hidrogenólisis. Los sólidos con mayores superficies específicas y volumen de poros presentan menores selectividades hacia el alcohol de vanilina, para conversiones parecidas de vanilina (**figura 6**). Sin embargo, el efecto de la porosidad de los soportes no tuvo una influencia significativa para la producción de p-creosol, estando todas por debajo del 10% tras tres horas de reacción.

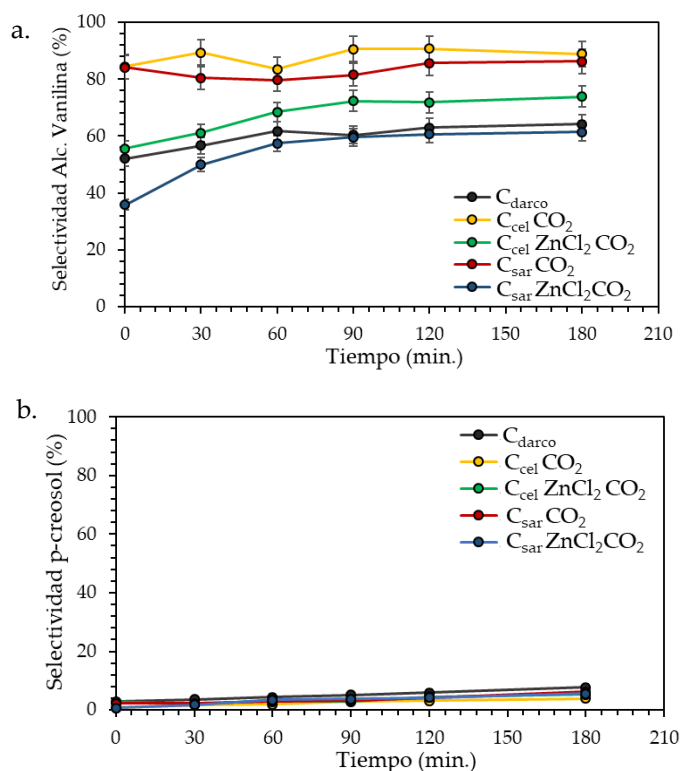


Figura 13. a. Selectividad hacia alcohol de vanilina, b. selectividad hacia p-creosol de los soportes carbonosos.

Por tanto, para la generación de p-cresol es necesaria la presencia de metales nobles en la superficie de los carbones vegetales. En este sentido y como se muestra en las **figuras 14**, los catalizadores de paladio se mostraron selectivos hacia la formación de p-cresol, dando la reacción de hidrogenólisis, mientras que el empleo de rutenio y oro en la reacción de HDO de vanilina, dirige hacia la formación de alcohol de vanilina mayoritariamente con una selectividad menor al 40% en todos los casos a p-cresol.

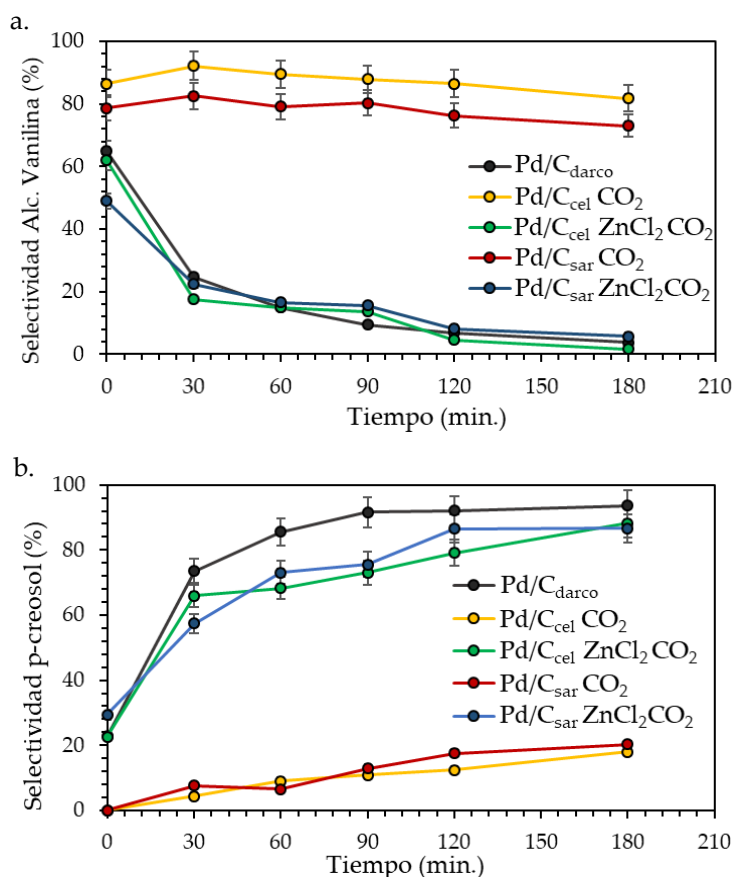


Figura 14. **a.** Selectividad hacia alcohol de vanilina, **b.** selectividad hacia p-cresol de los catalizadores de paladio.

El alcohol vanilílico se formó rápidamente sobre los catalizadores de Pd y luego reaccionó hacia p-cresol sobre Pd/C_{darco}, Pd/C_{cel} ZnCl₂ y Pd/C_{sar} ZnCl₂, mientras que sobre Pd/C_{cel} CO₂, y Pd/C_{sar} CO₂, la transformación del alcohol vanilílico a p-cresol se produjo de forma más ralentizada (**Fig. 14**), probablemente por problemas de desactivación del catalizador, que exhibe

grandes tamaños de partículas metálicas y una dispersión de Pd relativamente baja.

Analizando el comportamiento de los catalizadores de rutenio, se observó que preferentemente este tipo de metal noble, dirige hacia la reacción de hidrogenación, no estando favorecida la posterior reacción de deshidratación, **figura 15**.

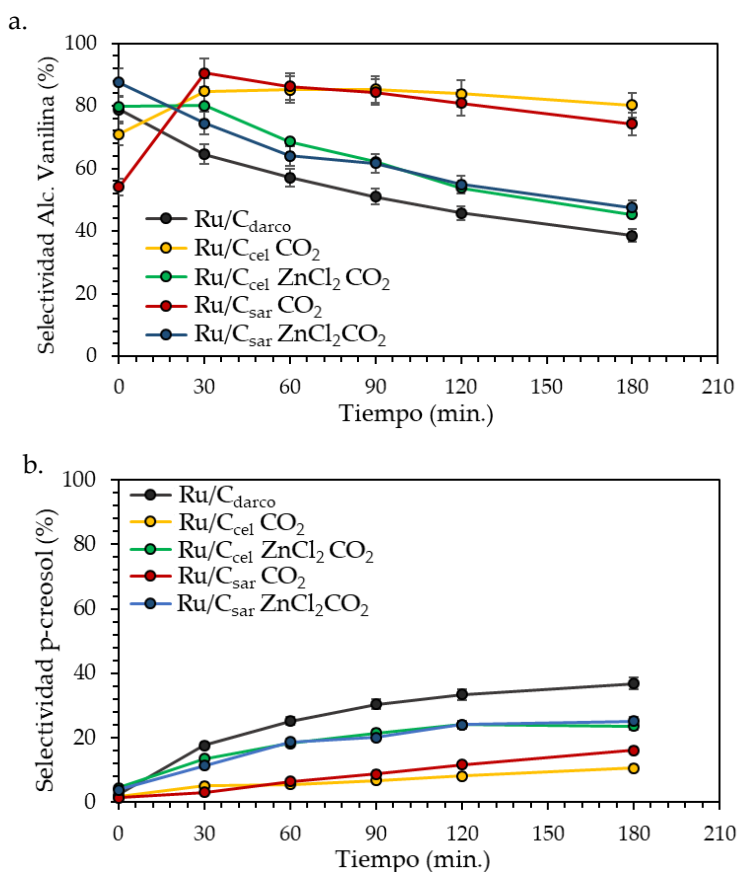


Figura 15. a. Selectividad hacia alcohol de vanilina, **b.** selectividad hacia p-cresol de los catalizadores de rutenio.

De cualquiera de las maneras, y recordando que los catalizadores más activos fueron Ru/C_{sar} ZnCl₂ CO₂ y Ru/C_{cel} ZnCl₂ CO₂ (**Fig. 6**), se observa que su comportamiento para la formación de alcohol de vanilina es menor que para los otros catalizadores, provocando una mayor formación de p-cresol. Por el contrario, los catalizadores microporosos Ru/C_{cel} CO₂ y Ru/C_{sar} CO₂ dieron las

conversiones más bajas de alcohol de vanilina para la formación de p-creosol, debido a su gran tamaño de partículas metálicas.

Por último, se pudo comprobar, que el empleo de oro como fase activa en la HDO de vanilina, muestra un comportamiento análogo al del rutenio, dándose en menor medida la reacción de deshidratación y parándose la reacción en el correspondiente alcohol (Fig. 16 a, b).

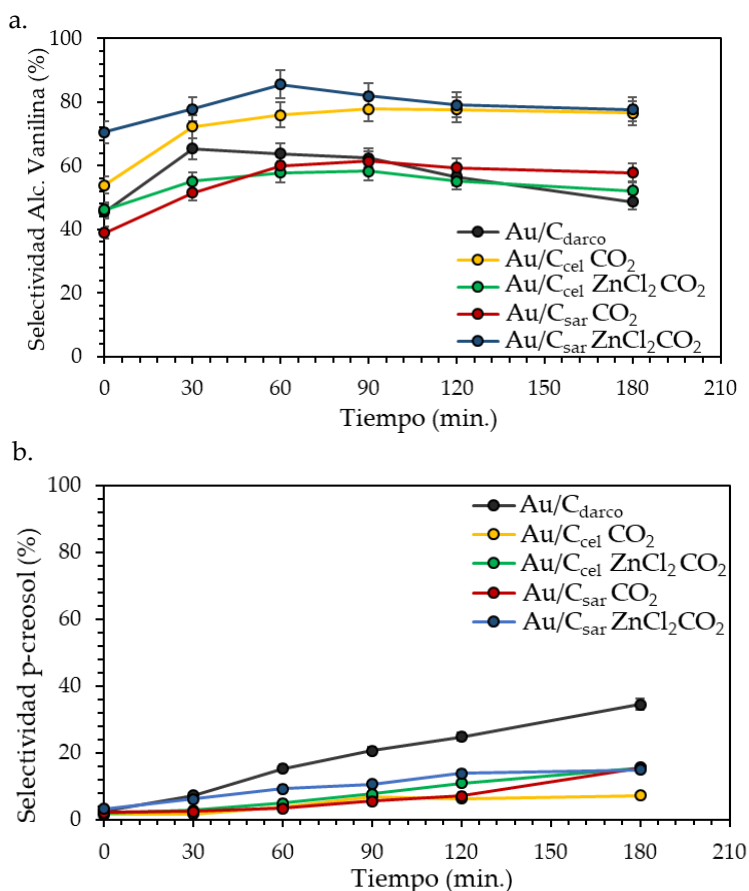


Figura 16. a. Selectividad hacia alcohol de vanilina, b. selectividad hacia p-creosol de los catalizadores de oro.

En este tipo de catalizadores, como ya se determinó en la parte experimental del manuscrito, los tamaños de partícula de oro, para los cinco catalizadores diferentes, son dispares y varían entre 7,7 y 24,7 nm., lo que hace difícil su comparación.

Como resumen general, se puede ver claramente que la concentración más alta de alcohol vanílico se obtuvo para los catalizadores de Ru/C seguido de Au/C y Pd/C. Este resultado indica por lo tanto que la conversión del alcohol de vanilina disminuye en el orden inverso: Pd/C > Au/C > Ru/C.

Sin embargo, encontrar una tendencia lineal con la naturaleza del soporte empleado, es una tarea complicada, dado que, para cada metal empleado, la tendencia encontrada con la naturaleza del soporte es distinta, **tabla 6**. De manera general un aumento en la porosidad del soporte (C_{darco} , C_{cel} ZnCl_2 CO_2 y C_{sar} ZnCl_2 CO_2) lleva a un aumento en la conversión de vanilina calculada a tiempos cortos y a un mayor alejamiento del cierre del balance de carbono de la reacción, lo que estaría indicando que la formación de oligómeros se produce directamente a partir de la vanilina y no desde el alcohol de vanilina o el p-creosol.

Dado que todos los catalizadores, muestran dispersiones metálicas dispares y dependientes de la naturaleza tanto del metal como del soporte carbonoso, se estudiarán por separado cada metal entre sí, ya que se hace difícil de correlacionar directamente con la dispersión de metal debido a las diferentes propiedades de los metales nobles empleados.

Para correlacionar mejor estos resultados con las propiedades de los catalizadores, la selectividad hacia p-creosol tras tres horas de reacción, calculada a partir del cociente entre los moles formados de p-creosol y los moles de vanilina reaccionados (ver anexo I), se representó frente a la dispersión de cada metal (Ru, Pd y Au) y la acidez superficial (punto isoelectrico) (**Figs. 17 y 18**).

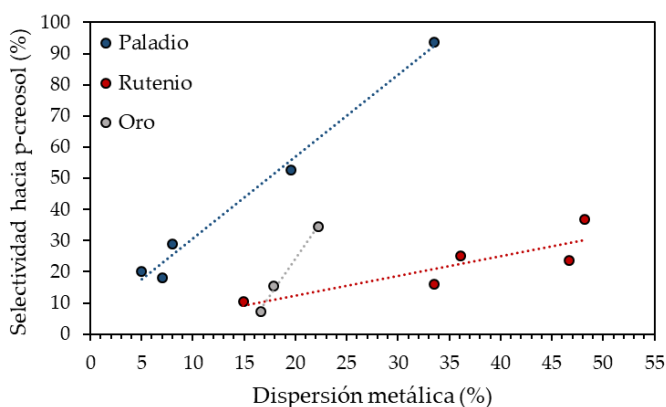


Figura 17. Selectividad hacia p-creosol en función de la dispersión metálica.

Se puede ver en la **Fig. 17** que la selectividad hacia p-creosol aumenta ligeramente al aumentar la dispersión de metal, independientemente de la naturaleza metálica. Debido a los problemas en la dispersión metálica de los catalizadores de oro soportados sobre carbón mesoporoso, ($C_{\text{cel}} \text{ ZnCl}_2 \text{ CO}_2$ y $C_{\text{sar}} \text{ ZnCl}_2 \text{ CO}_2$), estos puntos no han sido considerados en la representación gráfica, puestos que están sometidos a un error elevado en la medida de la dispersión metálica.

La mayor selectividad hacia p-creosol se obtuvo con Pd/ C_{darco} exhibiendo una dispersión cercana al 34%, lo que muestra que se requiere una dispersión de metal moderada para una alta actividad de hidrodesoxigenación. Se encontró que los catalizadores de paladio, se mostraron más selectivos hacia p-creosol que los de rutenio y oro, con dispersiones parecidas. La diferencia entre estos catalizadores puede estar relacionada con la acidez del catalizador el cual tiene un papel fundamental en la reacción de hidrogenólisis. El paladio en presencia de hidrógeno presenta acidez de Brønsted, dada la formación de hidruros estables, como se ha demostrado en la literatura [60]. Dada esta característica se hace necesario un estudio detallado que correlacione la acidez superficial de los catalizadores con sus prestaciones catalíticas en la reacción. De esta manera en la **figura 18**, se representa la selectividad hacia p-creosol en función de la acidez superficial de todos los catalizadores.

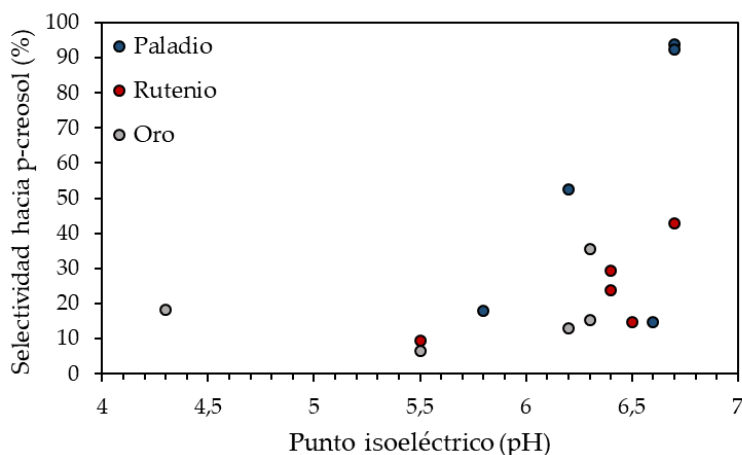


Figura 18. Selectividad hacia p-creosol en función de la acidez superficial.

De la figura se desprende que la acidez del catalizador es importante para la hidrogenólisis a p-creosol, valores más ácidos de la superficie catalítica dirigen hacia un aumento en la selectividad a p-creosol. Entre los catalizadores

estudiados, los más ácidos son los basados en paladio, seguidos de los catalizadores de rutenio y por último los basados en oro. Este mismo orden, fue el encontrado para la naturaleza del metal noble en función de su selectividad hacia la formación de p-creosol.

Por otro lado, los catalizadores soportados sobre carbones con un mayor volumen y diámetro de poro, se mostraron más activos en reacción, aunque presentaron menores selectividades hacia los productos deseados, con una mayor selectividad hacia la reacción de oligomerización.

En base a los resultados, se puede concluir que tanto la acidez superficial, como la dispersión metálica presentan una influencia notable sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores probados para la HDO de vanilina. No pudiendo discernir cual es la dominante, dado que ambas presentan una influencia elevada en la formación de p-creosol.

En la **figura 19** se muestran las distribuciones de productos sobre catalizadores modelo que han sido selectivos hacia la formación de p-creosol (Pd/C_{sar} ZnCl_2 CO_2 , **a**) y hacia el alcohol de vanilina (Ru/C_{sar} ZnCl_2 CO_2 , **b**).

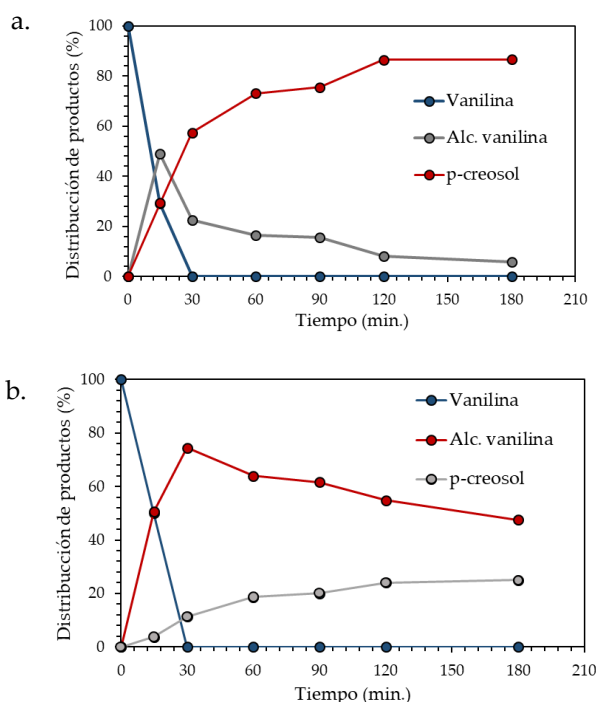


Figura 19. Distribución de productos para el catalizador **a.** Pd/C_{sar} ZnCl_2 CO_2 y **b.** Ru/C_{sar} ZnCl_2 CO_2 .

Ambos catalizadores muestran distribuciones de productos diferentes, para el catalizador Pd/ C_{sar} ZnCl₂ CO₂, la reacción de HDO es completa, llegando hacia la formación de p-creosol. Como muestra la **figura 19 a**, la concentración molar de alcohol de vanilina, aumenta con la desaparición de vanilina, y posteriormente cae progresivamente con el aumento de la formación de p-creosol. Sin embargo, el catalizador Ru/C_{sar} ZnCl₂ CO₂, se mostró activo para la hidrogenación de vanilina, mientras que no fue activo en la reacción de hidrogenólisis, para la formación de p-creosol, **figura 19 b**. Basándonos en estos resultados encontrados, se propuso el alcohol de vanilina como intermediario de esta reacción, en donde la vanilina en una primera etapa se hidrogena para formar el correspondiente alcohol, que, en una segunda etapa, se deshidrata para formar el p-creosol, **figura 20**.

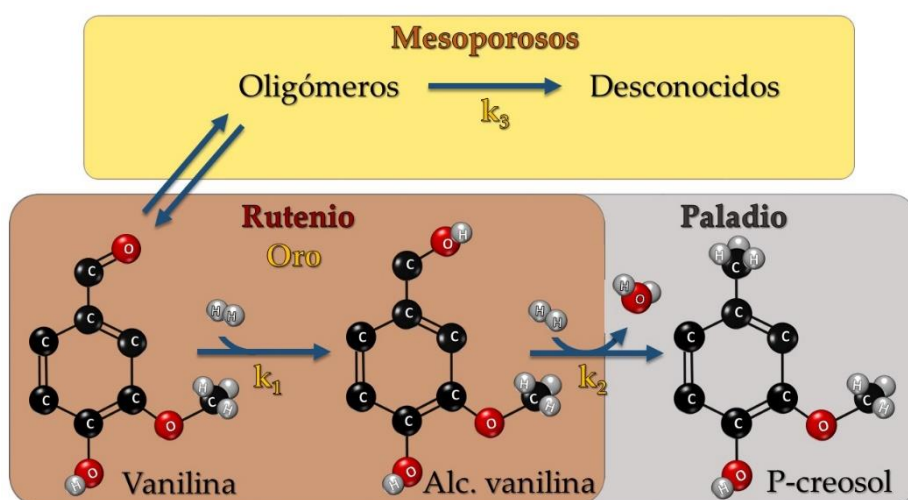


Figura 20. Esquema de reacción propuesto para la reacción de HDO de vanilina en base a la selectividad de soportes y metales nobles.

A su vez, el catalizador Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂, mostró una selectividad entre los productos en fase líquida para p-creosol del 92% en la conversión completa de vanilina (**Fig. 14**). Los resultados con Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂ son casi tan buenos como los obtenidos con Pd/C_{darco} comercial, aunque el punto isoeléctrico del catalizador anterior es mucho mayor que el de Pd/C_{darco}. Las dispersiones de Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂ y Pd/C_{darco} son 19,6% y 33,5%, respectivamente, lo que indica que se necesita una dispersión relativamente alta, y una porosidad desarrollada.

3.3. Modelado cinético de la HDO de vainilina.

El modelado cinético de la vainillina HDO se desarrolló para el siguiente esquema de reacción:



La ecuación (1) contiene solo una parte del mecanismo de reacción general, donde V , VOH y C , denotan las siglas de vainilina, alcohol de vainilina y p-creosol, respectivamente. Sin embargo, la vainilina se puede transformar de manera reversible en oligómeros y se puede adsorber en la superficie del catalizador, reaccionando hacia estos compuestos detectados por DRX y DRIFTS pero no identificados denominados U . Este paso de reacción se representa en la ecuación 2.

El anterior esquema de reacción explica la dependencia de la selectividad de p-creosol a la conversión del alcohol de vainilina (**Fig. 20**) dando un balance de masas incompleto en fase líquida, considerando una desaparición rápida de la vainilina antes de la formación de los productos de reacción visibles en HPLC.

Teniendo en cuenta la concentración en masa del catalizador ρ_B , definida como: $\rho_B = m_{cat}/Vol$, se utilizaron las siguientes ecuaciones para cada velocidad de reacción individual, r_i :

$$r_1 = \rho_B \cdot \frac{k_1 \cdot C_V}{1 + K_{ad} \cdot C_V} \quad \text{Ec. (3)}$$

$$r_2 = \rho_B \cdot \frac{k_2 \cdot C_{VOH}}{1 + K_{ad} \cdot C_V} \quad \text{Ec. (4)}$$

$$r_3 = \rho_B \cdot \frac{k_3 \cdot C_V}{1 + K_{ad} \cdot C_V} \quad \text{Ec. (5)}$$

$$r_4 = \rho_B \cdot \frac{k_4 \cdot C_U}{1 + K_{ad} \cdot C_V} \quad \text{Ec. (6)}$$

donde k_i y c_i son, respectivamente, constantes de velocidad y concentraciones. Conforme a las ecuaciones anteriores, el balance de masa para cada compuesto viene dado por las siguientes expresiones:

$$\frac{dC_v}{dt} = r_1 - r_3 + r_4 \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\frac{dC_{VOH}}{dt} = r_1 - r_2 \quad \text{Ec. (8)}$$

$$\frac{dC_c}{dt} = r_2 \quad \text{Ec. (9)}$$

$$\frac{dC_u}{dt} = r_3 - r_4 = \rho_B \cdot \frac{k_3 \cdot (C_v - C_u)}{K_{eq} (1 + K_{ad} \cdot C_v)} \quad \text{Ec. (10)}$$

donde K_{eq} es la constante de equilibrio del paso 3 en la ecuación (2).

La estimación de los parámetros se realizó con el método de Levenberg-Marguardt incorporado en el software Modest de optimización de parámetros [39]. La función objetivo minimizada se definió como:

$$\theta = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Ec. (11)}$$

donde y y \hat{y} son valores experimentales y calculados, mientras que se utilizó el siguiente coeficiente de determinación R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad \text{Ec. (12)}$$

con \bar{y}_i que denota el valor medio de las observaciones.

Los resultados de los ajustes del modelo se muestran en la **Fig. 21**, mientras que los valores de los parámetros cinéticos se presentan en la **Tabla 8**. La **Figura 21** ilustra claramente que el modelo cinético es capaz de explicar las observaciones experimentales, siendo un argumento sólido a favor del esquema de reacción propuesto. Por lo tanto, el elevado rendimiento del catalizador de Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂ en la conversión de vanilina y en la selectividad a la formación de p-creosol viene dado por sus valores mayores de la constante cinética k_1 y de la relación k_3/k_1 obtenida con esta muestra. La relación k_3/k_1 da una idea cuantitativa de la

selectividad intrínseca hacia la formación de p-creosol. Los valores obtenidos de esta relación para los tres catalizadores son: 0,385 (Ru), 0,333 (Au) y 0,638 (Pd), que confirman las tendencias mostradas en la **figura 20**.

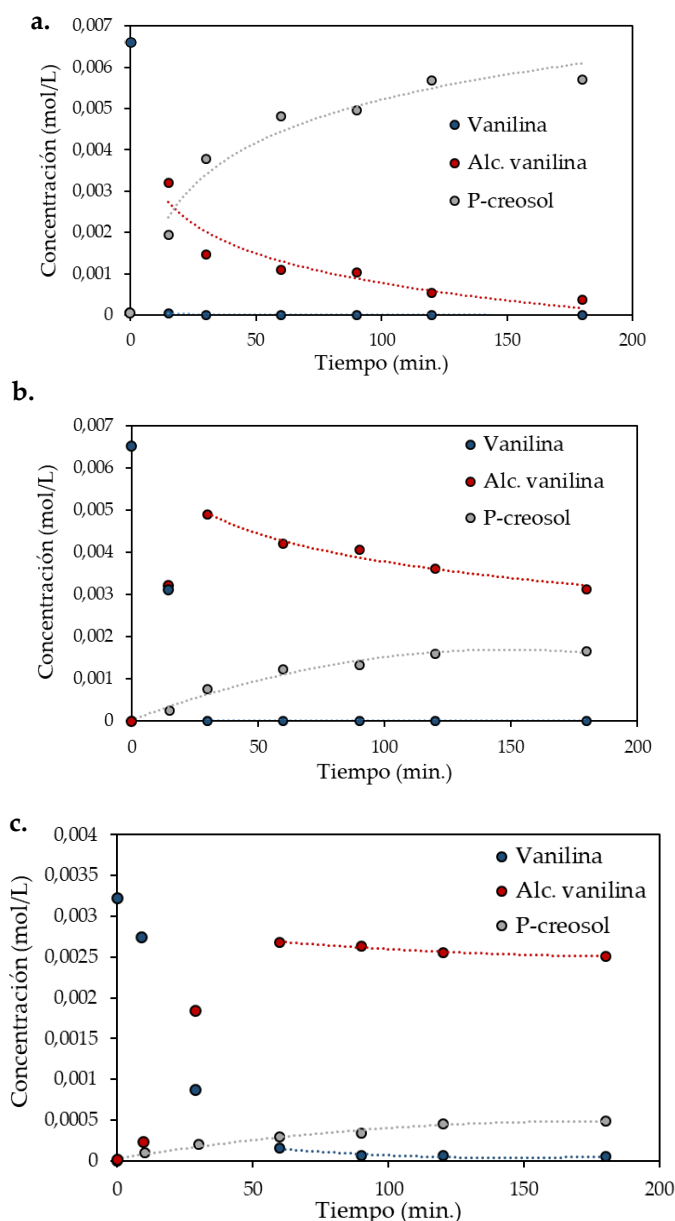


Figura 21. Comparación de los valores experimentales y calculados para la HDO de vanilina sobre **a.** Pd/C_{sar} ZnCl₂ CO₂; **b.** Ru/C_{sar} ZnCl₂ CO₂; y **c.** Au/C_{sar} ZnCl₂ CO₂.

Tabla 8. Parámetros cinéticos calculados para la HDO de vanilina con los catalizadores estudiados.

a) Pd/C_{sar} $ZnCl_2$ CO_2 ; $R^2=90,32\%$

Parámetro	Valor	Error estándar	Error estándar relativo (%)
k_1	367	55	15,0
k_2	0,06	$0,94 \cdot 10^{-2}$	16,3
k_3	234	26,6	8,8
K_{ad}	49	3,1	16,0

b) Ru/C_{sar} $ZnCl_2$ CO_2 ; $R^2=98,28\%$

Parámetro	Valor	Error estándar	Error estándar relativo (%)
k_1	5,71	0,64	11,2
k_2	$0,27 \cdot 10^{-3}$	$0,02 \cdot 10^{-3}$	8,3
k_3	2,2	0,36	16,5
K_{ad}	0,157	0,045	28,9

c) Au/C_{sar} $ZnCl_2$ CO_2 ; $R^2=97,15\%$

Parámetro	Valor	Error estándar	Error estándar relativo (%)
k_1	0,015	$0,28 \cdot 10^{-2}$	18,0
k_2	$0,15 \cdot 10^{-2}$	$0,74 \cdot 10^{-3}$	48,9
k_3	$0,5 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	29,2
K_{ad}	$0,1 \cdot 10^{-5}$	48	n.d.

*n.d. = no determinado

Así de la comparativa entre los distintos parámetros cinéticos podemos calcular por ejemplo la actividad en función de la conversión de vainillina para todos los catalizadores, como la suma entre los parámetros k_1+k_3 , encontrando la siguiente secuencia de actividad: $Pd \gg Ru > Au$. O bien la selectividad hacia el alcohol de vanilina, calculado como el cociente entre los parámetros k_1/k_2 , en donde encontramos que el metal más selectivo hacia la formación de alcohol de vanilina es el rutenio, seguido de paladio y por último el oro.

4. Conclusiones parciales.

La hidrodesoxigenación de la vanilina en agua a 100 °C bajo 30 bares de hidrógeno se investigó sobre diferentes metales nobles (Au, Pd y Ru) soportados sobre los distintos carbones. Como soportes catalíticos se usaron, un carbón activo comercial (C_{darco}), y unos carbones vegetales obtenidos por pirólisis en atmósfera de CO_2 utilizando celulosa o sarmiento de vid, como biomasa residual a valorizar. A modo de comparación, para evaluar el efecto de las propiedades texturales de los soportes, se emplearon catalizadores soportados sobre carbones modificados mediante una activación química con $ZnCl_2$ y HNO_3 para mejorar la superficie específica y desmineralizar la biomasa residual.

La acidez de los catalizadores se caracterizó por mediciones de potencial zeta, sus propiedades texturales mediante adsorción de nitrógeno, y el tamaño y la carga de fase activa mediante TEM, DRX e ICP, respectivamente.

Realizando una correlación entre la naturaleza de los metales nobles y sus propiedades catalíticas, se encontró que los catalizadores basados en rutenio presentaron dispersiones metálicas más elevadas que los catalizadores basados en paladio y oro, aunque se mostraron menos activos y selectivos hacia la formación de p-creosol, que los dos posteriores. En cuanto a la acidez superficial, se encontró que los catalizadores más ácidos fueron más selectivos hacia la formación de p-creosol, mientras que los catalizadores menos ácidos, no llegaron a completar la reacción, formando mayoritariamente alcohol de vanilina. Por otro lado, se pudo comprobar, que los catalizadores basados en paladio, fueron más selectivos hacia la formación de p-creosol, siendo los catalizadores más selectivos los soportado sobre carbón comercial y sobre carbón de sarmiento tratado con cloruro de zinc, con un 94%.

En base al balance de carbono, el empleo de paladio en esta reacción lleva al cierre completo del balance de carbono, con una formación de oligómeros casi despreciable. Sin embargo, los catalizadores basados en rutenio y oro, producen oligómeros en mayor medida, como se manifiesta por el cierre incompleto del balance de carbono.

En cuanto al efecto de la naturaleza de los carbones, se observó que el empleo de biomasa residual, ejemplificada en el sarmiento de vid, llevó hacia la formación de catalizadores más activos en reacción, que los sintetizados sobre carbón procedente de celulosa comercial. Este hecho, se asoció a la presencia de carga mineral procedentes de la naturaleza biomásica del carbón, como

fósforo, calcio, etc... que podrían tener un papel beneficioso en reacción. Además, se demostró que un aumento en las propiedades texturales de los soportes carbonosos, implicaba una significativa mejoría en las prestaciones catalíticas. Se pudo comprobar que un aumento en el volumen y tamaño de poro, en el rango de los mesoporos, provocaba un aumento de la conversión de vanilina y también un alejamiento en el cierre del balance de carbono.

El mecanismo de reacción se estudió con los catalizadores más activos, los basados en Pd/C, proponiendo un mecanismo en donde en una primera etapa, la vanilina se hidrogena para dar el alcohol vainílico, que, en una segunda etapa, se desoxigena para formar el p-creosol. El cierre incompleto del balance de masas, nos llevó hacia la implementación de una ruta alternativa hacia la formación de oligómeros, a partir de vanilina, que podrían avanzar hacia productos desconocidos en una reacción consecutiva, llevando al cierre incompleto del balance de carbono.

El modelado cinético para los catalizadores más prometedores, incluida la absorción rápida y reversible de vanilina en la superficie del catalizador, se realizó con éxito.

Al comparar las velocidades iniciales y las selectividades hacia p-creosol con los soportes utilizados para cada metal, encontramos que el carbón procedente de sarmiento de vid, modificado con ZnCl_2 se muestra como un soporte prometedor para su uso en la reacción de deshidrodesoxigenación de vanilina, encontrando valores similares o superiores a los obtenidos con el carbón activo comercial. Del mismo modo, el uso de paladio como fase activa se mostró prometedor para la generación de p-creosol, sin embargo, el empleo de rutenio y oro, mostraron ser catalizadores eficaces para la producción de alcohol de vanilina.

5. Referencias bibliográficas.

- [1]. Mäki-Arvela P., Murzin D. Y., *Catalysts*, 265 (2017) 1.
- [2]. Wang H., Male J. and Wang Y. *ACS Catal.* 3(5) (2013) 1047.
- [3]. Lu M., Zhu J., Li M., Shan Y., He M., C. *Energy Fuels* 30 (2016) 6671.
- [4]. Lu Q., Chen C. J., Luc W., Chen J. G., *ACS Catal.* 6 (2016) 35063514.
- [5]. Lodeng R., Ranga C., Rajkhowa T., Alexiadis V. I., Bjorkan H., Chytil S., Svenum I. H., Walmsley J., Thybaut J.W., *Biomass Conv. Bioref.* 7 (2017) 343.
- [6]. Mahfud F. H., Bussemaker S., Kooj B. J., Ten Brink G. H., Heeres H. J., J. *Mol. Catal. A: Chem.* 277 (2007) 127.
- [7]. Crossley, S., Faria, J., Shen, M., Resasco, D.E., *Science* 327 (2010) 68.
- [8]. Nie, R., Yang, H., Zhang, H., Yu, X., Lu, X., Zhou, D., Xia, Q. *Green Chem.* 19 (2017) 3126.
- [9]. Yang, X., Liang, Y., Cheng, Y., Song, W., Wang, X., Wang, Z., Qiu, J., *Catal. Commun.* 47 (2014) 28.
- [10]. Cervený, L. (1988) Ed. Elsevier Capítulo 6.
- [11]. Huang F., Li W., Lu Q., Zhu X., *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 2082.
- [12]. Zhang X., Tang W., Zhang Q., Wang T., Ma L., *Energy Procedia* 105 (2017) 518.
- [13]. Jongerius A. L., Jastrzetski R., Bruijninx P. C. A., Weckhuysen B. M., J. *Catal.* 285 (2012) 315.
- [14]. Kayalvizhi J., Pandurangan A., *Molec. Catal.* 436 (2017) 67.
- [15]. He L., Qin Y., Lou H., P. Chen, *RSC Adv.* 5 (2015) 43141.
- [16]. Jiang H., Yu X., Peng X., Zhang H., Nie R., Lu X., Zhou D., Xia Q., *RSC Adv.* 6 (2016) 69045.
- [17]. Yang H., Nie, R., Xia, W., Yu, X., Jin, D., Lu, Zhoua, X. D., Xi, Q., *Green Chem.* 19 (2017) 5714.
- [18]. Jiang L., Zhou P., Zhang Z., Jin S., *ChemSusChem* 10.1002/cssc.201702078.
- [19]. Hao L., Zhiling L., *Bioresource Technology Reports* 5 (2019) 86.
- [20]. Nie R., Yang H., Zhang H., Yu X., Lu X., Zhou D. and Xia Q., *Green Chem.*, 19 (2017) 3126
- [21]. Yang X. M., Liang Y., Zhao X., Song Y. F., Hu L. H., Wang Z. C., Qiu J. S., *RSC Adv.* 4 (2014) 31932.
- [22]. Bindwal A. B., Vaidya P. D., *Energy Fuels* 28 (2014) 3357.
- [23]. Jimaréa M.T., Cazana F., Ramirez A., Royo C., Romeo E., Faria J., Resasco D.E., Monzón A., *Catal. Today* 210 (2013) 89.
- [24]. Zhu Z., Tan H., Wang J., Yu S., Zhou K., *Green Chem.* 16 (2014) 2636.

- [25]. Sulman A., Mäki-Arvela P., Bomont L., Fedorov V., Alda-Onggar M., Smeds A., Hemming J., Russo V., Wärnå J., Källdström M., Murzin D. Y. Catal. Lett.
- [26]. Busetto L., Fabbri D., Mazzoni R., Salmi M., Torri C., Zanolli V., Fuel 90 (2011) 1197.
- [27]. Parsell T. H., Owen B. C., Klein I., Jamell T. M., Marcum C. L., Hauptert L. J., Amundson L. M., Kenttämä H. I., Ribeiro F., Miller J. T., Abu-Omar M. M., Chem. Sci. 4 (2013) 806.
- [28]. Lv Z., Meng X., Xiao F.-S., J. Mat. Chem. A 1 (2013) 8630.
- [29]. Gevert, B, J. Otterstedt y F. Massoth, Appl. Catal. 31 (1) (1987) 119.
- [30]. Gao D., Schweitzer C., Hwang H.T. and Varma A., Ind. and Eng. Chem. Res. (2014).
- [31]. Wei Q., Fan H., Qin F., Ma Q., Shen W. Carbon 133 (2018) 6.
- [32]. Weber K., Quicker P., Fuel 217 (2018) 240.
- [33]. Lee J., Kim K. H. and Kwon E. E., Ren. Sust. Energy Rev. 77 (2017) 70.
- [34]. Yati I., Dwiatmoko A. A., Yoon J. S., Choi J.-W., Jin Suh D., Jae J., Ha J.-M., Appl. Catal. A: Gen. 524 (2016) 243.
- [35]. Yoon J.S., Choi J.W., Suh D.J., Lee K., Lee H., Ha J.M., ChemCatChem 7 (2015) 2669.
- [36]. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S.J., J. Catal. 115 (1989) 301.
- [37]. Megías-Sayago C., Santos J.L., Ammari F., Chenouf M., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A., Catal. Today 306 (2018) 183.
- [38]. Luo J., Chu W., Sall S., Petit C., Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 425 (2013) 83.
- [39]. Shafizadeh F. and Sekiguchi Y., Carbon 21 (1983) 511.
- [40]. Visser S.A., Environ. Sci. Technol. 17 (1983) 412.
- [41]. Caturla F., Molina-Sabio M. and Rodriguez-Reinoso F., Carbon 29 (1991) 999.
- [42]. Mäki-Arvela P., Murzin D. Y., Appl. Catal. A: General 451 (2013) 251.
- [43]. Li Z. Q., Lu C. J., Xia Z. P., Zhou Y., Luo Z. Carbon 45 (2007) 1686.
- [44]. Oh H.S., Yang J.H., Costello C.K., Yang Y.M., Bare S.R., Kung H.H., Kung M.C., J. Catal. 210 (2002) 375.
- [45]. Ivanova S., Petit C., Pitchon V., Appl. Catal. A: General 267 (2004) 191.
- [46]. Han Y.F., Zhong Z., Ramesh K., Chen F., Chen L., J. Phys. Chem. C 111 (2007) 3163.
- [47]. Brewer C.E., Chuang V.J., Masiello C.A., Gonnermann H., Gao X., Dugan B., et al., Biomass Bioenergy 66 (2014) 176.

- [48]. Castillejos E., García-Minguillán A.M., Bachiller-Baeza B., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., *Catal. Today* 301 (2018) 248.
- [49]. Lan G., Yang Y., Wang X., Han W., Tang H., Liu H., Li Y., *Microp. Mesop. Mat.* 264 (2018) 248.
- [50]. Menéndez J.A., Illán-Gómez M.J., Leon y Leon C.A. and Radovic L.R. *Carbon* 33 (1995) 1655.
- [51]. Corapcioglu M. O. and Huang C. P. *Carbon* 25 (1987) 569
- [52]. Giannakoudakis D. A., Kyzas G.Z., Avranas A., Lazaridis N. K., *J. Mol. Liquids* 213 (2016) 381.
- [53]. Contescu A., Contescu C., Putyera K., Schwarz J.A., *Carbon* 35 (1997) 83.
- [54]. Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., *Langmuir* 12 (1996) 6480.
- [55]. Tan Z., Lin C. S.K., Ji X., Rainey T. J. *Applied Soil Ecology* 116 (2017) 1.
- [56]. Lehmann J., *Front. Ecol. Environ.* 5 (2007) 381.
- [57]. Lan X., Hensen E. J.M., Weber T., *Appl. Catal. A, Gen.* 550 (2018) 57.
- [58]. Cordero-Lanzac T., Palos R., Hita I., Arandes J. M., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Bilbao J., Castaño P., *Appl. Catal. B: Env.* 239 (2018) 513.
- [59]. Bartholomew C.H., Farrauto R.J., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, second ed., Wiley-Interscience, Hoboken, USA, 2006.
- [60]. Murzin D.Yu., Konuspaev S.R., *Kinet. Catal.*, 33 (1992) 540.

VI. Conclusiones generales

VI. Conclusiones generales.

Aunque al final de cada capítulo, se realizaron una serie de conclusiones parciales que resumen los resultados más relevantes de cada apartado, aquí se presentan las conclusiones generales del trabajo realizado.

De manera general, en este trabajo se consiguió la adaptación de un protocolo experimental para la valorización de biomasa residual, ejemplificada en el sarmiento de vid, englobando todo el procedimiento experimental, desde su recepción hasta su uso como soporte catalítico. Se determinaron las condiciones de pirólisis más adecuadas, (temperatura, tiempo, velocidad de calentamiento y atmósfera de pirólisis) para la obtención de un elevado rendimiento hacia la formación de un biocarbón con propiedades fisicoquímicas compatibles para su uso como soporte catalítico.

Diversos tratamientos de activación tanto físico o térmicos, como químicos se probaron sobre el biocarbón para mejorar sus propiedades texturales y su química superficial. De la combinación de todos ellos, en un tratamiento de activación combinado en dos etapas, mediante una primera etapa combinada (física y química) en donde el sarmiento de vid se impregnó con ZnCl_2 y posteriormente se activó a $775\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de CO_2 en una sola etapa, se consiguió desarrollar sus propiedades texturales, con tamaños de poro promedios dentro de la escala mesoporosa. Este tratamiento de activación combinado en una etapa, aunque promovió el aumento de las propiedades texturales, no consiguió una mejora en la química superficial, resultando en sólidos de carácter hidrofóbico. En una segunda etapa, para mejorar este aspecto, se activaron los carbones mediante un tratamiento químico a temperatura ambiente, con HNO_3 4 M durante dos horas, para conseguir una funcionalización superficial adecuada y con ello un carácter más hidrofílico.

La reacción de Water Gas Shift a temperatura intermedia, se investigó sobre catalizadores de platino soportados en carbón.

Se ha conseguido demostrar de manera experimental el efecto promotor del sodio sobre los catalizadores de platino soportados en carbón. Pudo comprobarse que el tamaño de la fase activa aumenta en presencia del promotor sódico, cuando la carga de promotor alcalino es elevada.

Sin embargo, los catalizadores dopados con sodio se mostraron altamente activos, desplazando la temperatura a la cual se alcanza la conversión del

VI. Conclusiones generales.

equilibrio termodinámico de la reacción, unos 100°C hacia temperaturas inferiores. Se determinó que la presencia de sodio en el catalizador, disminuía la energía de activación aparente del catalizador monometálico, sugiriendo la participación de alguna especie sódica en la fase activa de la reacción.

De la misma manera, se encontró una correlación directa entre la carga de promotor alcalino y la actividad catalítica intrínseca del sistema, existiendo un máximo para cargas de promotor próximas al 5% en peso. En este sentido se comprobó como un aumento de la concentración de sodio en los catalizadores, provocaba un aumento de la superficie específica de los catalizadores. Sin embargo, llevaba también a la pérdida de actividad catalítica, por sinterizado de la fase activa. La suma de estos efectos contrarios, resultó en un máximo correspondiente a la carga anteriormente citada.

Además, se lograron sintetizar catalizadores Pt/C y Pt-[Na]/C altamente activos, selectivos y robustos, mediante la síntesis en una etapa.

Al igual que para los catalizadores sintetizados mediante impregnación húmeda incipiente, el catalizador más prometedor fue testado en condiciones que simulan la salida de un reformador industrial, en las cuales alcanzó el equilibrio termodinámico a 350 °C.

Mediante un estudio DRIFTS-MS operando, se determinó que la presencia de sodio altera la interacción entre los sitios Pt y el soporte de carbono. Nuestros datos de IR evidencian que el efecto promotor de Na en la reacción de WGS se origina principalmente en la alteración de la estructura electrónica de las partículas de Pt. Las perturbaciones electrónicas causadas por el sodio en los átomos de Pt probablemente modifiquen su comportamiento químico creando nuevos sitios que favorecen la activación de H₂O, etapa limitante de la reacción de WGS.

La deshidrogenación de ácido fórmico en agua a 50 °C y presión atmosférica se investigó sobre diferentes catalizadores de paladio soportados sobre los distintos biocarbones. Se consiguió demostrar el efecto sobre la sensibilidad de estructura de las partículas de paladio en la reacción de deshidrogenación, determinando la implicación en la actividad catalítica de los átomos situados en la zona de defecto y los átomos de baja coordinación.

No se encontró una tendencia clara entre la carga metálica de paladio en el catalizador y la actividad catalítica en términos de TOF, indicando que el

VI. Conclusiones generales.

tamaño de partícula de la fase activa y su dispersión presentaban una mayor influencia sobre el control de la actividad catalítica. De la misma manera, se estableció una fuerte dependencia del pH de la superficie del catalizador con la actividad catalítica en términos de TOF. En donde superficies catalíticas próximas a pHs neutros se veían favorecidas para la deshidrogenación de ácido fórmico.

Un aumento en el desarrollo de las propiedades texturales del soporte de carbón, favorecía la difusión intrapartícula de los reactivos hacia la fase activa, provocando un aumento en la actividad catalítica de la reacción de deshidrogenación y retardando la desactivación del catalizador.

Del mismo modo, con el control del pH del medio de reacción, se consiguió mejorar las prestaciones catalíticas de los catalizadores testados, tomando el control de la corriente de producción gaseosa. En este sentido se demostró que, un aumento de pH hacia valores alcalinos provocaba el secuestro de parte del CO₂ producido por deshidrogenación, generando una corriente de hidrógeno puro, preparada para ser alimentada en la pila de combustible.

Se evaluó la hidrodesoxigenación de la vanilina en agua a 100 °C bajo 30 bares de hidrógeno sobre catalizadores heterogéneos basados en metales nobles de distinta naturaleza (Au, Pd y Ru) soportados sobre los distintos biocarbones.

Realizando una correlación entre la naturaleza de los metales nobles y sus propiedades catalíticas, se encontró que los catalizadores basados en rutenio presentaron dispersiones metálicas más elevadas que los catalizadores basados en paladio y oro, aunque se mostraron menos activos y selectivos hacia la formación de p-creosol, que los dos posteriores. En cuanto a la acidez superficial, se encontró que los catalizadores más ácidos fueron más selectivos hacia la formación de p-creosol, mientras que los catalizadores menos ácidos, no llegaron a completar la reacción, formando mayoritariamente alcohol de vanilina. Por otro lado, se pudo comprobar, que los catalizadores basados en paladio, fueron más selectivos hacia la formación de p-creosol, siendo los catalizadores más selectivos los soportado sobre carbón comercial y sobre carbón de sarmiento tratado con cloruro de zinc, con un 94%.

En base al balance de carbono, el empleo de paladio en esta reacción lleva al cierre completo del balance de carbono, con una formación de oligómeros casi despreciable. Sin embargo, los catalizadores basados en rutenio y oro,

VI. Conclusiones generales.

producen oligómeros en mayor medida, como se manifiesta por el cierre incompleto del balance de carbono.

En cuanto al efecto de la naturaleza de los carbones, se observó que el empleo de biomasa residual, ejemplificada en el sarmiento de vid, llevó hacia la formación de catalizadores más activos en reacción, que los sintetizados sobre carbón procedente de celulosa comercial. Este hecho, se asoció a la presencia de carga mineral procedentes de la naturaleza biomásica del carbón, como fósforo, calcio, etc... que podrían tener un papel beneficioso en reacción. Además, se demostró que un aumento en las propiedades texturales de los soportes carbonosos, implicaba una significativa mejoría en las prestaciones catalíticas. Se pudo comprobar que un aumento en el volumen y tamaño de poro, en el rango de los mesoporos, provocaba un aumento de la conversión de vanilina y también un alejamiento en el cierre del balance de carbono.

El mecanismo de reacción se estudió con los catalizadores más activos, los basados en Pd/C, proponiendo un mecanismo en donde en una primera etapa, la vanilina se hidrogena para dar el alcohol vainílico, que, en una segunda etapa, se desoxigena para formar el p-creosol. El cierre incompleto del balance de masas, nos llevó hacia la implementación de una ruta alternativa hacia la formación de oligómeros, a partir de vanilina, que podrían avanzar hacia productos desconocidos en una reacción consecutiva, llevando al cierre incompleto del balance de carbono.

El modelado cinético para los catalizadores más prometedores, incluida la absorción rápida y reversible de vanilina en la superficie del catalizador, se realizó con éxito.

Al comparar las velocidades iniciales y las selectividades hacia p-creosol con los soportes utilizados para cada metal, encontramos que el carbón procedente de sarmiento de vid, modificado con ZnCl_2 se muestra como un soporte prometedor para su uso en la reacción de deshidrodesoxigenación de vanilina, encontrando valores similares o superiores a los obtenidos con el carbón activo comercial. Del mismo modo, el uso de paladio como fase activa se mostró prometedor para la generación de p-creosol, sin embargo, el empleo de rutenio y oro, mostraron ser catalizadores eficaces para la producción de alcohol de vanilina.

VI. General Conclusions

VI. Conclusiones generales.

Although at the end of each chapter, a series of partial conclusions were drawn summarising the most relevant results of each section, here are the general conclusions of the work carried out.

In general, this work achieved the adaptation of an experimental protocol for the valorization of residual biomass, exemplified in the vine shoot, encompassing the entire experimental procedure, from its reception to its use as a catalytic support. The most suitable pyrolysis conditions were determined (temperature, time, heating rate and pyrolysis atmosphere) to obtain a high yield towards the formation of a biochar with compatible physicochemical properties for use as a catalytic support.

Various physical, thermal and chemical activation treatments were tested on the biochar to improve its textural properties and surface chemistry. From the combination of all of them, in a combined activation treatment in two stages, by means of a first combined stage (physical and chemical) in which the vine shoot was impregnated with ZnCl_2 and later activated at $775\text{ }^\circ\text{C}$ in a CO_2 atmosphere in a single stage, it was possible to develop its textural properties, with average pore sizes within the mesoporous scale. This one-stage combined activation treatment, while promoting increased textural properties, did not achieve an improvement in surface chemistry, resulting in hydrophobic solids. In a second stage, to improve this aspect, the carbons were activated by means of a chemical treatment at room temperature, with HNO_3 4 M for two hours, in order to achieve an adequate surface functionalization and thus a more hydrophilic character.

Water Gas Shift Reaction (WGSR) at intermediate temperature was investigated on carbon-supported platinum catalysts.

The promoting effect of sodium on carbon-supported platinum catalysts has been demonstrated experimentally. It was found that the size of the active phase increases in the presence of the sodium promoter, when the alkaline promoter load is high.

However, sodium-doped catalysts were highly active, shifting the temperature at which the thermodynamic equilibrium of the reaction is converted from about 100°C to lower temperatures. It was determined that the presence of sodium in the catalyst decreased the apparent activation energy of the monometallic catalyst, suggesting the participation of some sodium species in the active phase of the reaction.

VI. Conclusiones generales.

Similarly, a direct correlation was found between the alkaline promoter load and the intrinsic catalytic activity of the system, with a maximum for promoter loads close to 5 %wt. In this sense, an increase in the sodium concentration in the catalysts was observed, causing an increase in the specific surface area of the catalysts. However, it also led to the loss of catalytic activity through sintering of the active phase. The sum of these opposite effects resulted in a maximum corresponding to the load mentioned above.

In addition, highly active, selective and robust Pt/C and Pt-[Na]/C catalysts were synthesized by one pot synthesis.

As for the catalysts synthesized by incipient wet impregnation, the most promising catalyst was tested under conditions simulating the output of an industrial reformer, in which it reached thermodynamic equilibrium at 350 °C.

Through a DRIFTS-MS operating study, it was determined that the presence of sodium alters the interaction between the Pt sites and the carbon support. Our IR data show that the promoter effect of Na in the WGS reaction originates mainly in the alteration of the electronic structure of the Pt particles. The electronic disturbances caused by sodium in Pt atoms probably modify their chemical behavior by creating new sites that favor the activation of H₂O, the limiting stage of the WGS reaction.

The dehydrogenation of formic acid in water at 50 °C and atmospheric pressure was investigated on different palladium catalysts supported on the different biochars. The effect on the structure sensitivity of palladium particles in the dehydrogenation reaction was demonstrated, determining the implication in the catalytic activity of the atoms located in the defect zone and the atoms of low coordination.

No clear trend was found between the metallic palladium charge in the catalyst and the catalytic activity in terms of TOF, indicating that the particle size of the active phase and its dispersion had a greater influence on the control of catalytic activity. Similarly, a strong dependence of the pH of the catalyst surface on the catalytic activity in terms of TOF was established. Where catalytic surfaces close to neutral pHs were favored for formic acid dehydrogenation.

An increase in the development of the textural properties of the carbon support favoured the intraparticle diffusion of the reagents towards the active phase,

VI. Conclusiones generales.

causing an increase in the catalytic activity of the dehydrogenation reaction and delaying the deactivation of the catalyst.

In the same way, with the control of the pH of the reaction medium, it was possible to improve the catalytic performance of the catalysts tested, taking control of the gas production current. In this sense, it was demonstrated that an increase in pH towards alkaline values caused the sequestration of part of the CO₂ produced by dehydrogenation, generating a stream of pure hydrogen, prepared to be fed into the fuel cell.

The hydrodesoxygenation of vanillin in water at 100 °C under 30 bars of hydrogen was evaluated on heterogeneous catalysts based on noble metals of different nature (Au, Pd and Ru) supported on the different biochars.

Performing a correlation between the nature of noble metals and their catalytic properties, it was found that ruthenium-based catalysts presented higher metallic dispersions than palladium- and gold-based catalysts, although they were less active and selective towards the formation of p-cresol than the two later ones. As for surface acidity, it was found that the more acidic catalysts were more selective towards the formation of p-cresol, while the less acidic catalysts did not complete the reaction, forming mostly vanillin alcohol. On the other hand, it could be proved that palladium-based catalysts were more selective towards the formation of p-cresol, the most selective catalysts being those supported on commercial carbon and on vine shoot biochar treated with zinc chloride, with 94%.

Based on the carbon balance, the use of palladium in this reaction leads to the complete closure of the carbon balance, with an almost negligible formation of oligomers. However, catalysts based on ruthenium and gold produce oligomers to a greater extent, as evidenced by the incomplete closure of the carbon balance.

As for the effect of the carbons' nature, it was observed that the use of residual biomass, exemplified in the vine shoot, led to the formation of catalysts more active in reaction than those synthesized on char from commercial cellulose. This fact was associated with the presence of mineral load coming from the biomass nature of char, such as phosphorus, calcium, etc., which could have a beneficial role in reaction. In addition, it was demonstrated that an increase in the textural properties of carbonaceous supports implied a significant improvement in catalytic performance. It was found that an increase in the

VI. Conclusiones generales.

volume and size of pore, in the range of mesopores, caused an increase in the conversion of vanillin and also a move away in the closure of the carbon balance.

The reaction mechanism was studied with the most active catalysts, those based on Pd/C, proposing a mechanism in which in a first stage, vanillin is hydrogenated to give vanillic alcohol, which, in a second stage, is deoxygenated to form p-cresol. The incomplete closure of the mass balance led us towards the implementation of an alternative route towards the formation of oligomers, from vanillin, which could advance towards unknown products in a consecutive reaction, leading to the incomplete closure of the carbon balance.

Kinetic modeling for the most promising catalysts, including rapid and reversible absorption of vanillin on the catalyst surface, was successfully performed.

Comparing the initial velocities and selectivities towards p-cresol with the supports used for each metal, we found that carbon from vine shoots, modified with ZnCl_2 is shown as a promising support for use in the dehydrodesoxygenation reaction of vanillin, finding values similar to or higher than those obtained with commercial activated carbon. Similarly, the use of palladium as an active phase showed promise for the generation of p-cresol, however, the use of ruthenium and gold, showed to be effective catalysts for the production of vanillin alcohol.

VII. Summary

VII. Summary of the most relevant results.

This doctoral thesis is structured in five long-lasting chapters.

The first chapter presents and raises the world energy problem, based on the need of searching for new alternatives to the use of fossil fuels. In this chapter it is shown how the use of residual biomass can be a good option due to their green and renewable character. Particularly, the pyrolysis of residual biomass, and more specifically, vine shoot wastes, can be used to produce bio-syngas, bio-oil and/or biochars, all of them with interesting technological and energetic applications.

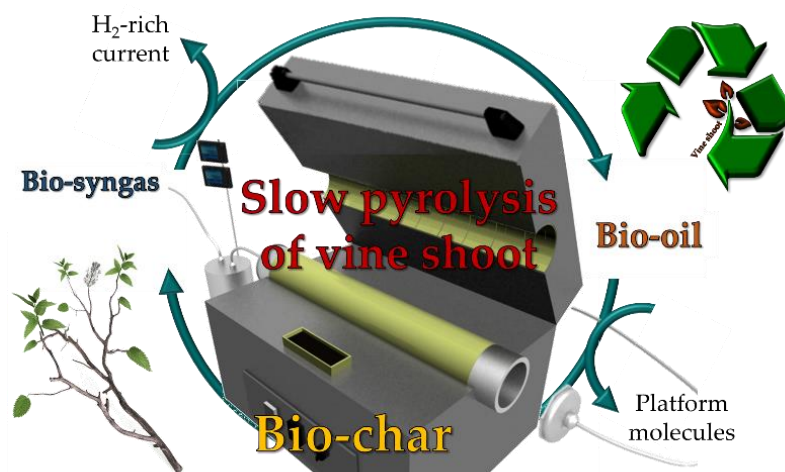


Figure 1. Thermochemical process for the vine shoot valorization.

Then, the main objective of the work is justified: the optimization of the process of obtaining of the solid fraction (biochar) with the appropriate physicochemical characteristics to be used as catalyst o catalyst's supports in catalytic reactions for energy and environmental applications. This approximation is close related with the circular economy strategy, allowing to minimize the CO₂ fingerprint and to close the partial energy cycle. Additionally, the use of a biomass waste which is highly produced in Spain (more than 2 billion tons per year) allows its valorization

After presenting the problem scenario and main objectives, in chapter II, the influence of the fundamental parameters of the pyrolytic process in the physical and chemical properties of the resulting biochar is studied. In this sense, a protocol is proposed for the treatment of vine shoot, from its reception

VII. Summary of the most relevant results.

to its final use as a catalytic support. This protocol includes i) an initial milling process to homogenise the particle size of the raw biomass, and to reduce the problems of intraparticle heat transfer during the pyrolysis process, ii) a demineralization step, to achieve control over the starting mineral load of this type of biomass waste, removing more than 97% of the initial mineral load (treatment in 4 M nitric acid for two hours room temperature), iii) a washing process to eliminate possible remains of the demineralisation agent and a drying stage to remove the humidity before carbonisation. After these stages, pyrolysis is carried out, which was optimized at a temperature of 700 °C, a retention time of two hours, a heating ramp of 10 °C/min and a reducing atmosphere (200 ml/min of H₂:N₂ 1:1). Since the produced biochars have poor textural and surface properties, several physical and chemical activation processes were studied to cover the physicochemical requirements of a heterogeneous catalyst. Activation under steam and/or CO₂ atmospheres at different temperatures provokes a development of the textural properties of the chars obtained in inert/reducing atmosphere, increasing their specific surface by approximately 300 m²/g. In the same way, by means of a combined activation procedure, both chemical and physical, using zinc chloride as an activating chemical agent and CO₂ as a physical agent, it was possible to develop a more open porosity on the mesoporosity scale, and larger specific surfaces around 1200 m²/g.

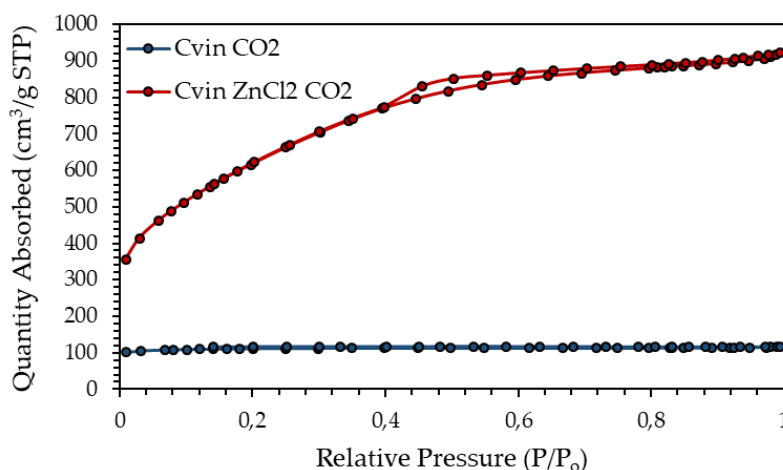


Figure 2. Adsorption-Desorption Isotherm of Biochar pretreated with ZnCl₂ and without treatment.

VII. Summary of the most relevant results.

For this purpose, the starting biomass was treated with a zinc chloride solution, in a 2:1 chemical Agent-to-Biomass weight ratio, and subsequently the mixture was pyrolyzed at 800 °C in a CO₂ atmosphere. Finally, through the use of a process of chemical activation at room temperature, with 4 M nitric acid for two hours, a notable improvement in the surface chemistry of the biochars was achieved, with the possibility of modifying their initial highly hydrophobic character to a more hydrophilic one. In summary, the doctoral candidate optimized an experimental protocol for the use of raw vine shoots in order to obtain carbon solids for heterogeneous catalytic support purposes. The generated biochars will later be applied in various catalytic reactions in both liquid and gaseous phase.

Different catalysts were prepared based on noble metals supported on the prepared biochars, both from vine shoots and microcrystalline cellulose. Several noble metals (platinum, ruthenium, palladium and gold) were studied as active phases. An exhaustive study was carried out for each noble metal studied, adapting the synthesis method according to the nature of the noble metal precursor and the physicochemical properties of the char used as support. Thus, platinum, ruthenium, and palladium-based catalysts were synthesized by incipient wet impregnation, while gold-based ones were prepared by immobilization of colloidal gold nanoparticles on the char. Likewise, as regards the nature of the char to be impregnated, the study of the solvent in the impregnation or in the colloidal synthesis was also of special relevance in order to achieve the adequate wettability of the total surface of the char, based on its hydrophobicity/hydrophilicity. In this way, catalysts based on ruthenium and palladium presented smaller particle sizes and larger dispersions with the use of acetone during the impregnation stage, while platinum and gold showed larger dispersions when using distilled water as solvent. These catalytic systems generated on different carbons were fully characterized in order to understand the process of anchoring the active phase (noble metal) to the carbon support and thus improving the metal-support interaction.

Chapter III deals with the synthesis, characterization and testing of heterogeneous platinum-based catalysts supported on biochar in the Water Gas Shift Reaction, a catalytic reaction related with the hydrogen economy, particularly with the production and clean-up of hydrogen streams. Active catalysts for medium-WGS applications are achieved, reaching

VII. Summary of the most relevant results.

thermodynamic equilibrium at 310 °C). The catalysts are selective, stable and robust (replicating, at least, three complete reaction cycles). The promoter effect of sodium on carbon-supported platinum catalysts was also studied and demonstrated, finding that platinum average size increases in the presence of sodium promoter. Sodium doped catalysts were highly active, displacing the temperature at which the thermodynamic equilibrium of the reaction is converted, about 100°C towards lower temperatures. It was determined that the presence of sodium in the catalyst decreased the apparent activation energy of the monometallic catalyst (86 kJ/mol close to reported values for Pt/C apparent activation energy), around 9 kJ/mol, suggesting the participation of some sodium species in the active phase of the reaction.

On the other hand, it was determined that the presence of sodium carbonate in the catalyst helps the retention and mobility of water along the catalytic surface, facilitating the arrival to the platinum particle.

Similarly, a direct correlation was found between the alkaline promoter load and the intrinsic catalytic activity of the system, with a maximum for promoter loads close to 5% by weight, **figure 3**.

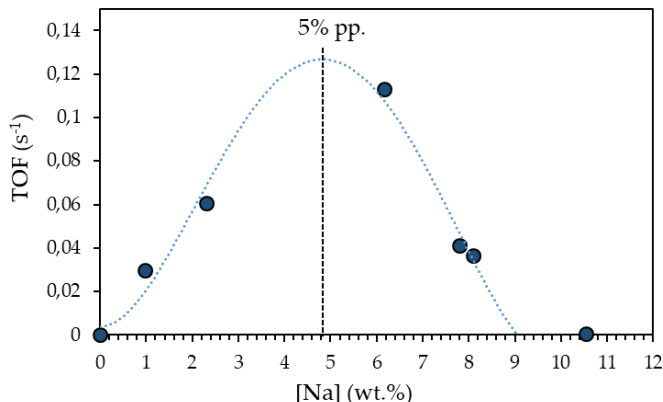


Figure 3. Concentration of alkali metal as function of catalytic activity for a Pt-[Na]/C catalyst.

In this sense, it was found that an increase in sodium concentration in the catalysts caused an increase in the mobility of water and the specific surface of the catalysts. However, in the same way, an increase in the concentration of the alkaline promoter also causes a considerable blockage of the active phase on the surface and a notable sintering, which leads to the loss of catalytic activity.

VII. Summary of the most relevant results.

The sum of these effects resulted in a maximum corresponding to the aforementioned load. This finding allowed to increase the efficiency of work in the process of cleaning the hydrogen stream, being able to eliminate a greater proportion of CO from the stream. In the same way, and with the corresponding energy and economic savings, it was possible to establish a new synthesis route in a single stage, for catalysts based on biochars. By wet impregnation of the starting biomass and its corresponding pyrolysis, it was possible to prepare a series of Pt-Na/C catalysts in a single stage, with catalytic performances similar to those of the catalysts prepared in two consecutive stages.

The experimental parameters were optimized to achieve a high dispersion and surface availability of the active phase in these catalysts. Similarly, a sodium promoting effect was found in the sodium carbonate doped catalysts during the WGS reaction. The presence of sodium in the doped systems decreased the apparent activation energy of the catalytic systems, around 10 kJ/mol. The most promising catalyst was tested under industrial conditions, reaching the thermodynamic equilibrium at 350 °C. The catalysts obtained by one-stage synthesis were also active, stable and robust, with catalytic performances similar to those obtained by incipient wet impregnation. This new finding has a considerable impact on both energy and economic savings by eliminating a high-temperature thermal process from the synthesis process.

Finally, the WGS reaction pathway and mechanism was studied on Na-doped and no promoter platinum-based biochars catalysts by means of operando infrared spectroscopy (DRIFTS) coupled to mass spectrometry. Despite the difficulty of studying such materials by infrared spectroscopy, some relevant results were found, both in the process of in situ activation of the catalyst and in the intrinsic catalytic activity of the solids. The study gave insights into the role of the alkaline promoter metal. The characterization results suggest that the presence of sodium alters the interaction between the Pt sites and the carbon support. Sodium promoter effect in WGS reaction originates mainly in the alteration of the electronic structure of the Pt particles.

VII. Summary of the most relevant results.

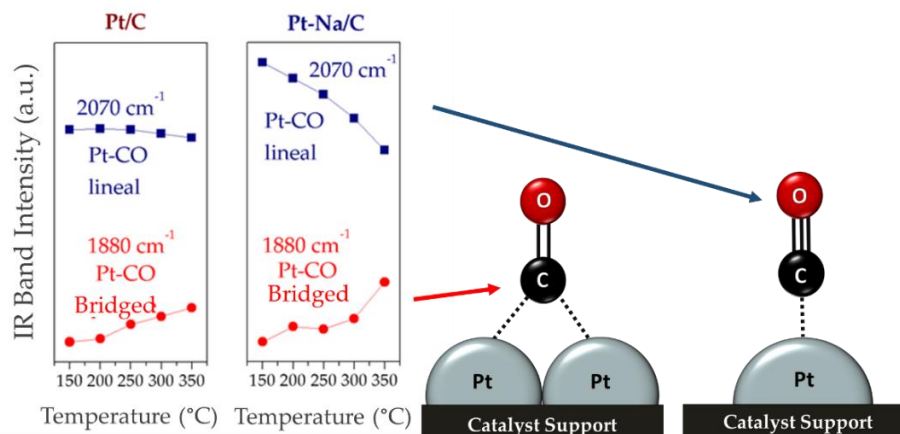


Figure 4. Evolution of the height of the IR band associated with linear Pt-CO and bridge Pt-CO as a function of the temperature during the WGS reaction for the Pt/C and Pt-Na/C catalysts, respectively.

The electronic disturbances caused by sodium in Pt atoms probably modify their chemical behavior by creating new sites that favor the activation of H₂O, the limiting stage of the WGS reaction.

In chapter IV, the use of heterogeneous catalysts based on palladium supported on biochars is proposed for the selective dehydrogenation of formic acid in liquid medium. This reaction represents an important milestone on the road towards the implantation of hydrogen as an energy vector, given that the main problem presented by its use is the difficulty of its safe and stable transport. In this sense, formic acid has been proposed as safe and stable storage of hydrogen in liquid medium, with a high capacity for the production of hydrogen on demand, with the aid of catalysts. Thus, this chapter deals with the synthesis and characterization of catalytic systems based on palladium supported on biochars, highly selective towards the reaction of formic acid dehydrogenation in water at 50 °C and atmospheric pressure, with high recyclability due to the easy recovery of the active phase by means of char combustion.

Highly active and selective Pd-based catalysts were developed. A continuous and clean H₂ production, without CO, was always produced. It was found that the formic acid dehydrogenation reaction was structural selectivity

VII. Summary of the most relevant results.

of palladium particles, determining the implication in the catalytic activity of the atoms located in the defect zone and the atoms of low coordination, thus being able to find the optimum value in the particle size of palladium (close to 5 nm), **Figure 5**.

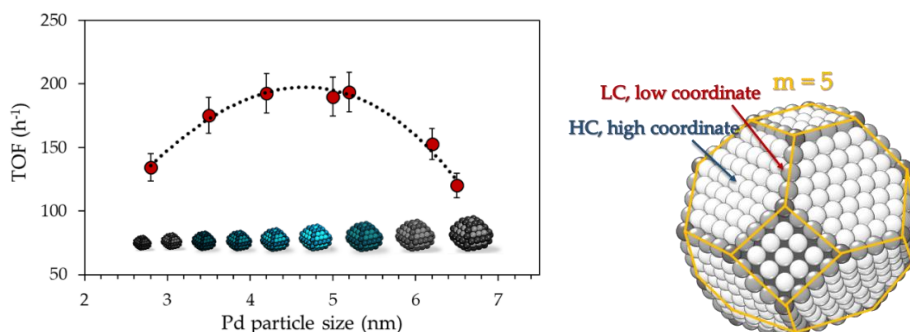


Figure 5. Influence of the Pd particle size and structural selectivity of Pd based catalyst for the formic acid dehydrogenation

Furthermore, it was demonstrated that there was no a linear trend between the metallic charge of the catalyst and the catalytic activity in terms of TOF, indicating that the particle size and its dispersion had a greater influence.

A strong dependence of the catalytic activity in terms of TOF with the surface pH of the catalyst was found, being catalytic surfaces close to neutral pH more favorable for the formic acid dehydrogenation.

On the other hand, it was demonstrated that an increase in the development of the textural properties of the carbon support favored the intraparticle diffusion of the reagents towards the active phase, causing an increase in the catalytic activity of the dehydrogenation reaction and delaying the deactivation of the catalyst.

In addition, and given the low activity that these heterogeneous catalysts show in this catalytic reaction, the use of strong bases, such as NaOH or concentrated NH_4OH , has been proposed to increase the catalytic activity, based on the reaction mechanism proposed for this reaction, in which the formate species are the reaction intermediaries.

Thus, in this chapter it was demonstrated the possibility of obtaining pure hydrogen streams, free of CO_2 , by selective dehydrogenation of formic acid in

VII. Summary of the most relevant results.

liquid medium, by controlling the pH of the solution at slightly alkaline pH values, using palladium-based biochars.

In chapter V, the hydrodesoxygenation of vanillin in water at 100 °C under 30 bars of hydrogen was investigated on different noble metals (palladium, ruthenium and gold) supported on different carbons. As catalytic supports, a commercial active carbon (C_{darco}®), and some biochars obtained by pyrolysis in CO₂ atmosphere using cellulose or vine shoot, as residual biomass to valorize, were used.

Performing a correlation between the nature of noble metals and their catalytic properties, it was found that ruthenium-based catalysts presented higher metallic dispersions than catalysts based on palladium and gold, although they were less active and selective towards the formation of p-cresol, than the two later ones. As for surface acidity, it was found that the more acidic catalysts were more selective towards the formation of p-cresol, while the less acidic catalysts did not complete the reaction, mostly forming vanillin alcohol. On the other hand, it could be proved that palladium-based catalysts were more selective towards the formation of p-cresol, the most selective catalysts being those supported on commercial chars and on vine shoot biochars treated with zinc chloride (94%). The use of palladium in this reaction leads to the complete closure of the carbon balance, with an almost negligible formation of oligomers. However, catalysts based on ruthenium and gold produce oligomers to a greater extent, as evidenced by the incomplete closure of the carbon balance.

As for the effect of the nature of the carbons, it was observed that the use of residual biomass, exemplified in the vine shoot, led to more active catalysts than those synthesized on chars from commercial cellulose. This fact was associated with the presence of the mineral load coming from the biomass nature of chars, such as phosphorus, calcium, etc., which could have a beneficial role in reaction. In addition, it was demonstrated that an increase in the textural properties of carbonaceous supports implied a significant improvement of the catalytic performance. It was found that an increase in the volume and size of pores, in the range of mesopores, caused an increase in the conversion of vanillin and also a move away in the closure of the carbon balance.

VII. Summary of the most relevant results.

The reaction mechanism was studied with the most active catalysts, those based on Pd/C, proposing a mechanism in which, in a first stage, vanillin is hydrogenated to give vanillic alcohol. In a second stage, vanillic alcohol is deoxygenated to form p-cresol. The incomplete closure of the mass balance led us to suggest an alternative route towards the formation of oligomers, directly from vanillin. These oligomers are those which evolve in a consecutive reaction, producing unknown species responsible to the incomplete closure of the carbon balance.

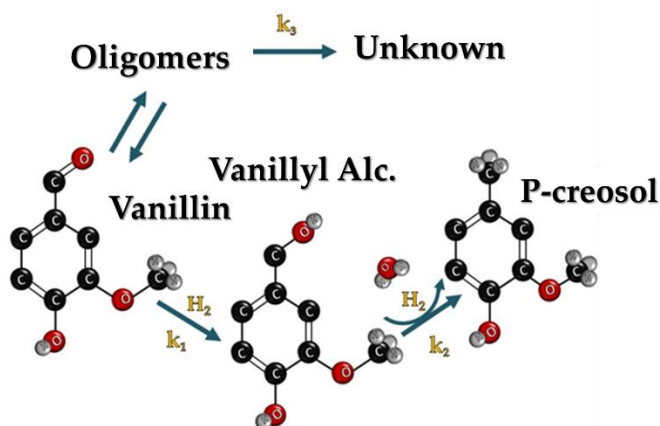


Figure 6. Proposed reaction pathway for vanillin HDO.

A kinetic modeling for the most promising catalysts, including rapid and reversible absorption of vanillin on the catalyst surface, was successfully performed.

Comparing the initial velocities and selectivities towards p-cresol with the supports used for each metal, we found that biochar from vine shoots, modified with $ZnCl_2$, is shown as a promising support for preparing active catalysts in the dehydrodesoxygenation reaction of vanillin, finding similar or higher conversions and selectivities than those obtained with commercial activated carbon. Similarly, palladium was shown as the best active phase for the production of p-cresol, meanwhile ruthenium and gold were effective active phases for the production of vanillin alcohol.

Lista de publicaciones

- [I] **Santos J. L.**, Navarro P., Odriozola J. A., Centeno M. A., Pavel O. D., Jurca B., Pârvulescu V. I; Impact of structured catalysts in amine oxidation under mild conditions. *Catalysis Today* 273 (2016) 266–272.
- [II] Megías-Sayago C., **Santos J.L.**, Ammari F., Chenouf M., Ivanova S., Centeno M.A., Odriozola J.A; Influence of gold particle size in Au/C catalysts for base-free oxidation of glucose. *Catalysis Today* 306 (2018) 183–190.
- [III] **Santos J. L.**, Alda-Onggar M., Fedorov V., Peurla M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Centeno M. Á., Murzin D. Yu; Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon supported metal catalysts. *Applied Catalysis A, General* 561 (2018) 137–149.
- [IV] **Santos J. L.**, Bobadilla L. F., Centeno M. Á., Odriozola J. A; Operando DRIFTS-MS Study of WGS and rWGS Reaction on Biochar-Based Pt Catalysts: The Promotional Effect of Na. *Journal of Carbon Research* 4 (2018) 47. (*Open Access*)
- [V] **Santos J. L.**, Mäki-Arvela P., Monzón A., Murzin D. Yu, Centeno M. Á. Metal catalysts supported on biochars: Part I. Synthesis and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental* (2019) (*Aceptado para publicación*).
- [VI] **Santos J. L.**, Mäki-Arvela P., Wärnå J., Monzón A., Centeno M. Á., Murzin D. Yu; Metal catalysts supported on biochars: Part II. Hydrodeoxygenation of vanillin. *Applied Catalysis B: Environmental* (2019) (*Aceptado para publicación*).
- [VII] Rodríguez H., **Santos J. L.**, Domínguez M. I., Reina T. R., Ivanova S., Centeno M. Á., Odriozola J. A; Carbon supported gold nanoparticles for the catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Frontiers in chemistry* (2019) (*Aceptado para publicación*).
- [VIII] Jin W., **Santos J. L.**, Pastor-Perez L., Gu S., Centeno M. Á., R. Reina T; Noble metal supported on activated carbon for “hydrogen free” HDO reactions: exploring economically advantageous routes for biomass valorization. *ChemcatChem* (2019) (*Aceptado para publicación*).

Otras publicaciones científicas.

- [IX] **Santos J. L.**, Reina T.R., Ivanova S., Centeno M. Á., Odriozola J. A; Gold promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared from hydrotalcite precursors: Advanced materials for the WGS reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 201 (2017) 310–317.
- [X] Stroud T., Smith T.J., Le Saché E., **Santos J. L.**, Centeno M. Á., Arellano-García H., Odriozola J. A., Reina T. R; Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 224 (2018) 125–135.
- [XI] **Santos J. L.**, Reina T. R., Ivanov I., Penkova A., Ivanova S., Tabakova T., Centeno M. Á., Idakiev V., Odriozola J. A; Multicomponent Au/Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts: Robust materials for clean hydrogen production. *Applied Catalysis A: General* 558 (2018) 91–98. (*Open Access*)
- [XII] le Saché E., **Santos J. L.**, Smith T. J., Centeno M. Á., Arellano-García H., Odriozola J. A., Reina T. R; Multicomponent Ni-CeO₂ nanocatalysts for syngas production from CO₂/CH₄ mixtures. *Journal of CO₂ Utilization* 25 (2018) 68–78. (*Open Access*)
- [XIII] Bobadilla L. F., **Santos J. L.**, Ivanova S., Odriozola J. A., Urakawa A; Unravelling the Role of Oxygen Vacancies in the Mechanism of the Reverse Water–Gas Shift Reaction by Operando DRIFTS and Ultraviolet–Visible Spectroscopy. *ACS Catalysis*. 8 (2018) 7455–7467.
- [XIV] Azancot L., Bobadilla L. F., **Santos J. L.**, Córdoba J. M., Centeno M. Á., Odriozola J. A; Influence of the preparation method in the metal-support interaction and reducibility of Ni-Mg-Al based catalysts for methane steam reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* (2019) (*Aceptado para publicación*).
- [XV] Castillo R., Domínguez-García E., **Santos J. L.**, Romero-Sarria F., Centeno M. Á., Daturi M., Odriozola J. A; Upgrading the PtCu intermetallic compounds: the role of Pt and Cu in the alloy. *Catalysis Today* (2019) (*Submitido para publicación*).

Otras contribuciones científicas.

- [I] Reina T. R., **Santos J. L.**, García-Moncada N., Ivanova S. and Odriozola J. A.
Capítulo de libro “Development of Robust Mixed-Conducting Membranes with High Permeability and Stability” del libro Perovskites and Related Mixed Oxides. Concepts and applications. Vol. 2 Wiley-VCH.
- [II] Odriozola J. A., Ivanova S., **Santos J. L.**, Centeno M. Á., Reina T. R., Tabakova T., Idaviek V., Ivanov I; Patente Internacional “Gold Catalyst Supported in CuO/ZnO/Al₂O₃, production method and use thereof” (WO2016059268).
- [III] Centeno M.Á; **Santos J.L**; Odriozola J. A., Díaz Velásquez J.J; Agámez Y.Y; Rodríguez N., Patente Internacional “Preparación de monolitos integrales de carbón” Universidad Nacional de Bogotá/CSIC-Universidad de Sevilla (2019) (*Presentada a trámite*).

Contribuciones a congresos.

Comunicación Oral.

- [I] **Santos J. L.**, Centeno M. Á. y Odriozola J. A; Oral “Catalizadores Pt/Na/C para la reacción de Water Gas Shift” Congreso Nacional de la Sociedad Española de Catálisis SECAT, Barcelona, España (2015).
- [II] **Santos J.L.**, Navarro P., Odriozola J. A. y Centeno M. Á., Flash Oral-Póster “Generación de nanoestructuras carbonosas sobre superficies y micromonolitos metálicos” Congreso Nacional de Jóvenes Investigadores de la Sociedad Española de Catálisis SECAT, Ciudad Real, España (2016).
- [III] **Santos J. L.**, Cazaña F., Tarifa P., Monzón A., López-Cartes C. y Centeno M.A; Oral “Carbon based biomorphic catalyst for Water Gas Shift

- Reaction" Congreso Internacional 7th International Symposium on Carbon for Catalysis "Carbocat VII" Estrasburgo, Francia (2016).
- [IV] Megías C.; **Santos J. L.**; Chenouf M.; Ammari F.; Ivanova S.; Centeno M. Á.; Odriozola J. A.; Oral "Gold on carbon for biomass conversion: the case of selective base-free glucose oxidation" Congreso Internacional 7th International Symposium on Carbon for Catalysis "Carbocat VII" Estrasburgo, Francia (2016).
- [V] **Santos J. L.**, Navarro P., Odriozola J. A., Centeno M. A., Pavel O. D., Jurca B. y Pârvulescu V. I; Oral "Impact of structured catalysts in amine oxidation under mild conditions" Congreso Internacional 5th International conference on structured catalysts and reactors "ICOSCAR 5" San Sebastián, España (2016).
- [VI] **Santos J. L.**, Tarifa P., Cazaña F., Monzón A., López-Cartes C., y Centeno M. A.; Oral "Catalizadores Platino-Sodio-Carbón para la reacción de Water Gas Shift" Congreso Internacional XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, "CiCat2016" Montevideo, Uruguay (2016).
- [VII] **Santos J. L.**; Megías-Sayago C.; Lolli A.; Ivanova S.; Albonetti S.; Centeno M. Á.; Cavani F.; Odriozola J. A.; Oral "Catalizadores de oro, platino y paladio sobre carbón para la producción de ácido 2,5-Furandicarboxílico" Congreso Nacional de la Sociedad Española del Carbón GEC. Málaga, España (2017).
- [VIII] **Santos J. L.**, Mäki-Arvela P., Centeno M. A. and Murzin D. Yu; Short Oral-Póster "Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon supported noble metal catalysts" Congreso Internacional CarboCat-VIII: 8th International Symposium on Carbon for Catalysis, Oporto, Portugal (2018).
- [IX] Megías-Sayago C., **Santos J. L.**, Lolli A., Ivanova S., Albonetti S., Centeno M.A., Cavani F. and Odriozola J.A.; Oral "Au/C catalyst for 2,5-furandicarboxylic acid production" Congreso Internacional CarboCat-VIII: 8th International Symposium on Carbon for Catalysis, Oporto, Portugal (2018).
- [X] **Santos J. L.**, Cazaña F., Monzón A., Centeno M. Á. y Odriozola Short J. A; Oral-Póster "Producción de hidrógeno a partir de ácido fórmico sobre catalizadores paladio-carbón biomásico" Congreso Internacional XXV

Congreso Iberoamericano de Catálisis, "CiCat2018", Coímbra, Portugal (2018).

- [XI] **Santos J.L.**, Aho A., Murzin D. Yu., Centeno M. Á. and Odriozola J.A. Oral "Ruthenium supported on various carbon materials for sugar hydrogenation" Congreso Mundial Carbon'18 "The world conference on carbon" Madrid, España (2018).

Comunicación en Pósters.

- [I] **Santos J. L.**, Reina T. R., Ivanov I., Ivanova S., Tabakova T., Centeno M.A., Idakiev V., and Odriozola J. A; Gold modified hydrotalcite Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for pure hydrogen production Eleventh International Symposium on Heterogeneous Catalysis, Varna, Bulgaria (2015).
- [II] **Santos J. L.**, Bobadilla L.F., Odriozola J. A. y Centeno M. Á.; Póster "Producción de H₂ a partir de ácido fórmico usando catalizadores soportados de Pd: Influencia del soporte y de la carga metálica" Congreso Nacional de la Sociedad Española de Catálisis SECAT, Oviedo, España (2017).
- [III] **Santos J. L.**, Martínez T^a L. M.; Monzón A., Centeno M. Á. y Odriozola J. A. Póster "Estrategias para el depósito de carbón activo en micromonolitos metálicos para su potencial uso como soportes catalíticos estructurados" Congreso Nacional de la Sociedad Española de Catálisis SECAT, Oviedo, España (2017).
- [IV] Bounoukta C. E., **Santos J. L.**, Ammari F., Rendón N., Penkova A., Ivanova S., Centeno M. Á., Odriozola J. A; Póster "5-HMF production from fructose over functionalized carbon materials" Congreso Mundial Carbon'18 "The world conference on carbon" Madrid, España (2018).
- [V] **Santos J. L.**, Navarro J. C., Megías-Sayago C., Ivanova S., Monzón A., Centeno M. Á; Póster "Noble metal nanoparticles immobilization on carbonaceous materials: Influence of synthesis parameters on the metallic size" Prepa12 12th International Symposium on the "Scientific Bases for

the Preparation of Heterogeneous Catalysts" Louvain-la-Neuve, Belgium (2018).

- [VI] Edinne C.; **Santos J. L.**; Ammari F.; Rendón N.; Penkova A.; Ivanova S.; Centeno M. Á.; Odriozola J. A; Póster "Producción de 5-HMF a partir de fructosa sobre materiales carbonosos funcionalizados" Congreso Internacional XXV Congreso Iberoamericano de Catálisis, "CiCat2018", Coímbra, Portugal (2018).

Comité Organizador de Congresos.

- [I] Comité Organizador Congreso Internacional 5th International conference on structured catalysts and reactors "ICOSCAR 5" Congreso Internacional 5th International conference on structured catalysts and reactors "ICOSCAR 5" San Sebastián, España (2016).
- [II] Comité Organizador Congreso Internacional Challenges and prospects for Solid State Chemistry "CPSSC16" Congreso Internacional Challenges and prospects for Solid State Chemistry "CPSSC16" Sevilla, España (2016).

Actividad docente impartida.

- [I] Por otro lado, el doctorando debido a que el contrato predoctoral así lo permitía, impartió docencia en el departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, correspondiente al número máximo de créditos reconocidos 24 créditos o 240 horas totales, durante el transcurso de estos cuatro años de beca predoctoral.

Estancias en otros centros.

El doctorando realizó un total de dos estancias breves en dos centros de alto impacto dentro del campo de la catálisis heterogénea.

- [I] La primera de ellas, fue en la Universidad Abo-Akademi de Turku, Finlandia, en los laboratorios del prof. Tapio Salmi y Dmitry Yu. Murzin, bajo la supervisión del profesor Dmitry Yu Murzin. Esta estancia fue de un total de 97 días entre el 5 de agosto de 2017 y el 11 de noviembre de 2017. Esta estancia predoctoral estuvo financiada por una beca para las estancias cortas en el extranjero EEBB-I-17-11979.
- [II] Por otro lado, el doctorando realizó una segunda estancia predoctoral en los laboratorios del profesor Antonio Monzón Bescós, en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), de la Universidad de Zaragoza, bajo la supervisión del profesor A. Monzón. Esta estancia se realizó por un total de 14 días, entre los días 15 al 28 de noviembre de 2018. El desarrollo de esta estancia doctoral quedó financiado por una beca de ayuda a la movilidad de estancias cortas dentro del campo nacional, de la sociedad española de catálisis (SECAT).